

Licht- und Neutronenstreuexperimente an kationischen Tensiden

Dodecyltrimethylammoniumbromid

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der
Naturwissenschaftlichen Fakultät IV
Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

von
Harald Preu
Regensburg 2001

Promotionsgesuch eingereicht am: 20. Juni 2001

Tag des Kolloquiums: 17. Juli 2001

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. W. Kunz

Prüfungsausschuß:
Prof. Dr. G. Schmeer
Prof. Dr. W. Kunz
PD Dr. R. Buchner
Prof. Dr. A. Pfitzner

meinen Eltern

Vorwort

Diese Dissertation entstand in der Zeit von September 1998 bis Juni 2001 am Lehrstuhl für Chemie VI - Physikalische Chemie - der naturwissenschaftlichen Fakultät IV - Chemie und Pharmazie - der Universität Regensburg.

Meinem Doktorvater und Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Kunz danke ich sehr herzlich für die Erteilung dieses interessanten und lehrreichen Themas sowie für die großzügige Unterstützung und die wissenschaftlichen Freiheit die mir gewährt wurde.

Mein Dank gilt ebenso Herrn PD Dr. R. Buchner, der mit seiner aufmerksamen Korrektur und zahlreichen Hinweisen diese Arbeit unterstützt hat.

Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstätte und der Glasbläserei danke ich für die schnelle und gewissenhafte Ausführung der Aufträge.

Herr Dr. R. Neueder und Herr Dr. H.-J. Wittmann sind nicht ganz unschuldig daran, daß diese Arbeit entstanden ist. Für ihre Offenheit, ihre humorvolle Kollegialität und dafür daß sie mir den Weg zur Physikalischen Chemie wiesen, bedanke ich mich.

Herrn PD Dr. H. Gores und seiner Arbeitsgruppe Elektrochemie sei für zahlreiche Diskussionen und ihre Unterstützung bei praktischen Problemen gedankt.

Allen namentlich nicht genannten Mitarbeitern dieses Lehrstuhls danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und dafür, daß stets ein angenehmes Arbeitsklima vorherrschte.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Theoretischer Teil	5
1.1 Einführung	5
1.2 Streuung elektromagnetischer Wellen	8
1.3 Statische Lichtstreuung	12
1.3.1 Die Intensität	12
1.3.2 Die Polarisierung	13
1.3.3 Fluktuationen	14
1.3.4 Das Rayleigh-Verhältnis	16
1.3.5 Virialentwicklung	17
1.3.6 Molmassenverteilung	18
1.4 Dynamische Lichtstreuung	19
1.4.1 Korrelationsfunktionen	19
1.4.2 Kumulantenentwicklung	21
1.5 Kleinwinkelneutronenstreuung	23
1.5.1 Korrelationen	24
1.5.2 Der Formfaktor	27
1.5.3 Der Strukturfaktor	28
2 Verwendete Modelle zur Dateninterpretation	31
2.1 Leitfähigkeitsmessungen	31
2.2 Statische Lichtstreuung	32
2.3 Kleinwinkelneutronenstreuung	33
2.3.1 Guinier-Näherung	33
2.3.2 Kontrastvariation	33
3 Experimenteller Teil	35
3.1 Apparatives	35
3.1.1 Reinigungsapparatur	35
3.1.2 Differentialrefraktometer	35
3.1.3 Goniometer	37
3.1.4 Korrelator	39
3.1.5 Thermostatisierung	40
3.1.6 Kleinwinkelneutronenstreuung	41

3.2	Experimentelles	43
3.2.1	Verwendete Chemikalien	43
3.2.2	Probenpräparation	43
3.2.3	Brechungsindexbestimmung	44
3.2.4	Statische Lichtstreuung	45
3.2.5	Dynamische Lichtstreuung	48
3.2.6	SANS	49
3.2.7	Leitfähigkeitsmessung	53
3.2.8	Dichtemessung	53
4	Meßdaten und Auswertung	55
4.1	Standard-Messungen	55
4.2	<i>cmc</i> -Bestimmung	58
4.2.1	Variierende Ionenstärke	58
4.2.2	Variierender Alkoholanteil	59
4.3	Dichte	64
4.4	Brechungsindexinkremente	68
4.4.1	Variierende Ionenstärke	68
4.4.2	Variierender Alkoholanteil	72
4.5	Statische Lichtstreuung	75
4.5.1	Variierende Ionenstärke	75
4.5.2	Variierender Alkoholanteil	77
4.6	Dynamische Lichtstreuung	79
4.6.1	Variierende Ionenstärke	79
4.6.2	Variierender Alkoholanteil	80
4.7	Kleinwinkelneutronenstreuung	82
4.7.1	C ₁₂ TAB/D ₂ O-Systeme	83
4.7.2	C ₁₂ TAB/1-Hexanol-Systeme in D ₂ O	84
4.7.3	Kontrastvariationsexperimente	86
4.7.4	Numerische Guinier-Analyse	87
5	Diskussion	92
5.1	Das Verhalten der <i>cmc</i>	92
5.2	Lichtstreuung	93
5.2.1	Kritische Betrachtung der Lichtstreuergebnisse	93
5.2.2	Einfluß der Ionenstärke	95
5.2.3	Einfluß des Alkohols	99
5.3	Neutronenstreuung	102
5.3.1	Interpretation der Rohdaten	102
5.3.2	Numerische Guinier-Analyse	104
5.3.3	Verwendung von Modellen	104
5.3.4	Bemerkungen	109
	Zusammenfassung	113

Abbildungsverzeichnis	116
Tabellenverzeichnis	118
Literaturverzeichnis	126

Naturkonstanten

Elementarladung	e_0	$= 1.60217739 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Elektrische Feldkonstante	ϵ_0	$= 8.854187816 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2(\text{J m})^{-1}$
Avogadro-Konstante	N_A	$= 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Lichtgeschwindigkeit	c	$= 2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Boltzmann-Konstante	k_B	$= 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Permeabilität des Vakuums	μ_0	$= 4\pi \cdot 10^{-7} (\text{J s})^2(\text{C}^2 \text{ m})^{-1}$
Planck'sche Konstante	h	$= 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

Wichtige Symbole

T	Temperatur [K]	α	Polarisierbarkeit [$\text{C m}^{-2} \text{ V}^{-1}$]
t	Zeit [s]	ρ	Teilchenzahldichte [m^{-3}]
\vec{k}	Wellenvektor [m^{-1}]	c	Molarität [mol m^{-3}]
\vec{p}	Impulsvektor [kg m s^{-1}]	c	Konzentration [kg m^{-3}]
λ	Wellenlänge [m]	M	Molmasse [kg mol^{-1}]
\vec{q}	Streuvektor [m^{-1}]	V_{su}	Subvolumen [m^3]
n	Brechungsindex	$(\frac{\partial n}{\partial c})$	Brechungsindexinkrement [$\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$]
\vec{H}	magnetische Feldstärke [A m^{-1}]	\mathcal{R}	Rayleigh-Verhältnis [m^{-1}]
\vec{D}	dielektrische Verschiebung [C m^{-2}]	$\Delta\Omega$	Raumwinkelement
\vec{E}	elektrische Feldstärke [V m^{-1}]	I_0	Primärintensität
\vec{B}	magnetische Flußdichte [V s m^{-2}]	δG	Schwankung der Gibbs'schen Energie [J mol^{-1}]
ϵ	Dielektrizitätszahl	$g^{(1)}(t)$	normierte Feldautokorrelationsfunktion
ω	Kreisfrequenz [s^{-1}]	$g^{(2)}(t)$	normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion
$\vec{\pi}$	Hertz-Vektor [A s]	F	dynamischer Strukturfaktor
\vec{S}	Poynting-Vektor [W m^{-2}]	S	statischer Strukturfaktor
I	Intensität [W m^{-2}]	D_0	wechselwirkungsfreier Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$]
\vec{P}	Polarisation [C m^{-2}]	R_h	hydrodynamischer Radius [m]
κ	spezifische Leitfähigkeit [$\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$]	K_n	n-ter Kumulant
cmc	kritische mizellare Konzentration	D_{app}	scheinbarer Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$]
N_{ag}	Aggregationszahl	b	Streulänge [m]
d	Dichte [kg m^{-3}]	$(\frac{d\Sigma}{d\Omega})_v$	kohärenter, differentieller Streuquerschnitt [m^{-1}]
\tilde{m}	Molalität [mol kg^{-1}]	P	Formfaktor
n_T/n_A	Stoffmengenverhältnis Tensid/Alkohol	s	Streulängendichte [m^{-2}]
η	Viskosität [$\text{N m}^{-2} \text{ s}$]	R_g	Gyrationsradius [m]

Einleitung

Tenside (lat. tension - Spannung) sind amphiphile Verbindungen, die sich aus mindestens zwei Molekülteilen zusammensetzen, von denen der eine hydrophil und der andere hydrophob (lipophil) ist. Während die polaren Molekülteile aus ionischen oder dipolaren Gruppen bestehen, sind die hydrophoben Bereiche dieser Verbindungen in der Regel aus aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoff-Resten aufgebaut [1].

Tenside sind grenzflächen- bzw. oberflächenaktiv. Das heißt, sie lagern sich bevorzugt an Grenzflächen unterschiedlicher Polarität an, indem der polare Molekülteil zur polaren und der unpolare Teil zur unpolaren Phase hin orientiert ist. Dies führt unter anderem dazu, daß sie schon in geringen Konzentrationen die Grenzflächenspannung zwischen der unpolaren Luft und dem polaren Wasser erheblich verringern. Außerdem sind sie in der Lage, in Lösung supramolekulare Aggregate, wie Mizellen, Lamellen und Vesikel zu bilden. Solchermaßen geordnete Strukturen beruhen auf einem komplizierten Wechselspiel von Kräften, die sich in Abhängigkeit vom jeweiligen Tensidtyp unterscheiden.

Formulierungen, deren Wirksamkeit auf diesen Eigenschaften beruht, finden im Alltag und in der Technik breite Anwendung. Zum Beispiel werden amphiphile Substanzen zur Stabilisierung von Dispersionen, als Emulgatoren im Lebensmittelbereich und zur Herstellung von Kosmetika verwendet. Im medizinischen und pharmazeutischen Bereich werden Wirkstoffe mit Hilfe von komplexen tensidischen Gemischen eingekapselt und so in biologischen Systemen transportiert. Daneben sind Fettsäuren, Lipide und Gallensäuren ebenfalls amphiphile Moleküle und wichtige Bestandteile des menschlichen und tierischen Organismus. In der Biotechnologie werden Proteine unter Einwirkung von Tensiden aufgereinigt und charakterisiert. Die Gewinnung von Erzen durch Flotation, das Reinigen von metallischen Werkstücken und der Einsatz in der Erdölindustrie stellen neben der Verwendung als Waschmittel weitere Einsatzmöglichkeiten dar.

Die effiziente Entwicklung derartiger Wirksysteme erfordert ein grundlegendes Verständnis des Verhaltens und der Eigenschaften von Tensiden. Neben reinen Tensid/Lösungsmittel-Systemen ist es wichtig, daß auch mehrkomponentige Mischungen, wie sie zum großen Teil in der Anwendung auftreten, nach physikalisch-chemischen Maßstäben charakterisiert werden. Dazu werden die unterschiedlichsten Methoden verwendet.

Zur Untersuchung von Grenzflächeneigenschaften gibt es neben den klassischen Methoden zur Messung der Oberflächenspannung, auch die Tropfenkonturanalyse, die Blasendruckmethode, verschiedene Methoden zur Untersuchung von Phasengrenzwinkeln, Oberflächenstreuung elektromagnetischer Wellen, die Untersuchung der Form rotierender Flüssigkeitstropfen und einige andere. Die Eigenschaften der Lösungen (soweit man bei den unter Umständen sehr viskosen Gemischen von Lösungen sprechen kann) werden mit verschiedenen spektroskopischen Methoden wie NMR, UV/VIS und IR untersucht.

Die Auswertung von Streuexperimenten liefert Informationen zur räumlichen Struktur innerhalb der Probe. Rheologische Untersuchungen erlauben zusätzlich, Aussagen über die zum Teil außergewöhnlichen Fließeigenschaften solcher Fluide zu treffen. [2–5]

Amphiphile Substanzen werden seit geraumer Zeit untersucht, so daß in vielen grundlegenden Fragestellungen auf diesem Gebiet eine breite wissenschaftliche Übereinstimmung vorherrscht [6–13]. Eine Reihe von veröffentlichten Ergebnisse zeigt allerdings, daß zum Teil deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Resultaten bestehen. Gerade das Aggregationsverhalten von Amphiphilen stellt einen Schwerpunkt in der Tensidforschung dar, da man durch dessen Untersuchung erhofft, grundlegende Informationen über die zwischen einzelnen Molekülen bzw. Aggregaten auftretenden Wechselwirkungskräfte zu erlangen.

Streumethoden, wie Licht- und Kleinwinkelneutronenstreuung werden häufig zur Untersuchung von mizellaren Systemen eingesetzt, da sie auf relativ direktem Wege Informationen über Teilchengröße, deren Form und Wechselwirkungen liefern [14–20]. Die Anwendung dieser Techniken zur Untersuchung der geplanten Systeme schien deshalb erfolgversprechend. Aus diesem Grund wurden im Zuge dieser Arbeit leistungsfähige Apparaturen zur Messung der dynamischen und statischen Lichtstreuung erworben und ausgiebig getestet.

Um diese Methoden in der Praxis anwenden zu können, waren zunächst die experimentellen sowie theoretischen Grundlagen zu erarbeiten. Schwerpunkte waren dabei die richtige Bestimmung von Brechungsindexinkrementen, die Präparation der Lichtstreuern, sowie die Qualitätsbeurteilung von Lichtstreuermessungen. Die grundlegende Theorie zur Streuung elektromagnetischer Wellen an kleinen Teilchen war ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit. Zusätzlich wurden Kleinwinkelneutronenstreuermessungen durchgeführt, da durch die erhöhte Ortsauflösung und die zur Lichtstreuung unterschiedlichen Streueigenschaften ein detaillierterer Einblick in die untersuchten Systeme möglich ist. Ein besonderes Augenmerk wurde auch auf die Sicherung der Qualität der produzierten Meßdaten gelegt. Dazu gehört auch, die Ergebnissicherheit und die Aussagekraft von Streuermessungen kritisch zu betrachten. In der Literatur wird dieser Aspekt leider häufig vernachlässigt. Deshalb, und damit eine sinnvolle Beurteilung und eine Absicherung der Resultate und Meßergebnisse möglich ist, wurden Systeme untersucht, die zum Teil schon gut charakterisiert und in der Literatur beschrieben sind. Daneben wurden aber auch Konzentrationsbereiche und Mischungen vermessen, von denen bis jetzt noch keine umfassenden Informationen vorliegen.

Diese Arbeit befasst sich fast ausschließlich mit wäßrigen mizellaren Lösungen des kationischen Tensids Dodecyltrimethylammoniumbromid ($C_{12}TAB$). Dabei stehen unterschiedliche Einflußgrößen auf Aggregationszahl, Größe und Dissoziationsgrad von Mizellen im Mittelpunkt. Gerade ionische Amphiphile in Elektrolytlösungen zeigen, daß das Aggregationsverhalten zum großen Teil von der elektrostatischen Abstoßung der polaren Kopfgruppen abhängig ist. Durch die Variation der Ionenstärke durch Salzzugabe ist man deshalb in der Lage, diesen Parameter zu beeinflussen. Daneben hat dies Auswirkungen auf das Verhalten der Mizellen und deren Wechselwirkungskräfte untereinander. Die konkret untersuchten Systeme sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Gibt man einen mittelkettigen Alkohol wie zum Beispiel 1-Hexanol zu wäßrigen Tensidlösungen, so stellt man fest, daß eine bedeutend höhere Menge an Alkohol löslich ist,

Tabelle 1: Auflistung der mittels Streumethoden untersuchten Systeme, bei denen die Ionenstärke variiert wurde.

Komponenten	$c(\text{C}_{12}\text{TAB})$ [mol/l]	$c(\text{NaBr})$ [mol/l]
$\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{H}_2\text{O}$	0.02 - 0.2	
$\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaBr}$	0.02 - 0.2	0.0125
$\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaBr}$	0.02 - 0.2	0.0250
$\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaBr}$	0.02 - 0.2	0.0500
$\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaBr}$	0.02 - 0.2	0.0750
$\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaBr}$	0.02 - 0.2	0.1000

als ohne Tensid. Solche Alkohole bezeichnet man als Kotenside, da sie sich am Aufbau von Mizellen beteiligen und somit Einfluß auf die Gestalt und die Zusammensetzung der Aggregate nehmen. Dieser Aspekt wurde mit mehreren Meßserien untersucht (vgl. Tabelle 2). Abbildung 1 zeigt die Lage dieser Systeme im ternären Phasendiagramm.

Tabelle 2: Auflistung der mittels Streumethoden untersuchten Systeme, bei denen das Stoffmengenverhältnis Tensid/Alkohol $n_{\text{T}}/n_{\text{A}}$ variiert wurde.

Komponenten	$c(\text{C}_{12}\text{TAB})$ [mol/l]	$n_{\text{T}}/n_{\text{A}}$
$\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{H}_2\text{O}/\text{HexOH}$	0.02 - 0.2	8:2
$\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{H}_2\text{O}/\text{HexOH}$	0.02 - 0.2	8:4
$\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{H}_2\text{O}/\text{HexOH}$	0.02 - 0.2	8:6
$\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{H}_2\text{O}/\text{HexOH}$	0.02 - 0.2	8:8

Im nächsten Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Methoden gelegt. Danach werden kurz die verwendeten Modelle zur Dateninterpretation vorgestellt und anschließend die experimentellen Aspekte eingehend behandelt. Den Meßergebnissen folgt schließlich die Diskussion der erhaltenen Resultate und eine abschließende Zusammenfassung.

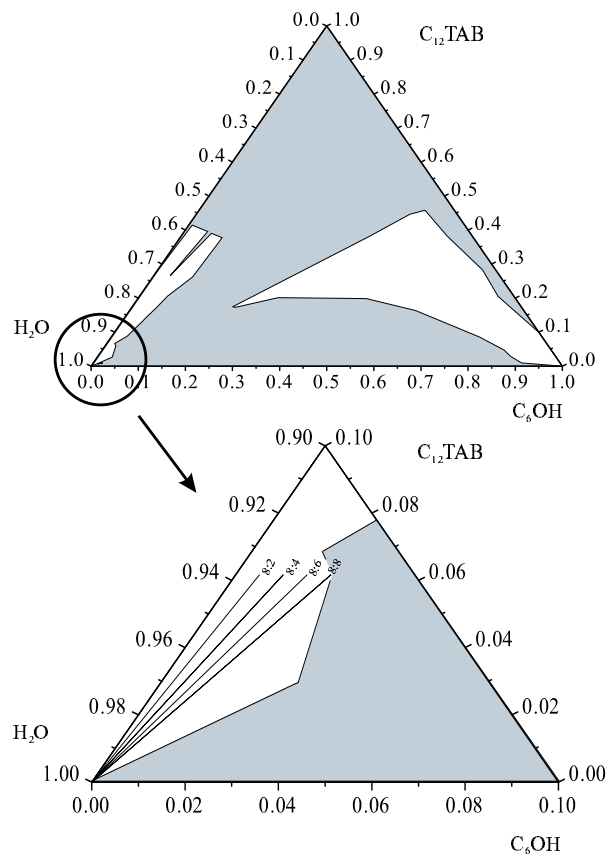


Abbildung 1: Ternäres Phasendiagramm von $C_{12}TAB$, Hexanol und Wasser [21]. Die hellen Bereiche deuten Regionen des Phasendiagramms an, in denen einphasige, klare homogene Lösungen vorliegen. Der Ausschnitt zeigt die Pfade, mit den angegebenen Stoffmengenverhältnissen Tensid/Alkohol $n_T/n_A=8:2$ - $8:8$, die mit Streumethoden untersucht wurden.

Kapitel 1

Theoretischer Teil

1.1 Einführung

In vorliegender Arbeit wurden mizellare Lösungen mit drei unterschiedlichen Streuexperimenten, nämlich der statischen und dynamischen Lichtstreuung sowie der Kleinwinkelneutronenstreuung untersucht. Während Lichtstreuungsmethoden die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Ladungsverteilungen ausnutzen, macht man sich bei der Neutronenstreuung die Wechselwirkung von Neutronen mit Atomkernen zu Nutze. Demnach hat man im ersten Fall mit einer elektromagnetischen Strahlung und deren Wechselwirkungen und im zweiten Fall mit einer Teilchenstrahlung und den entsprechenden Kernwechselwirkungen zu tun. Aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus liefert die theoretische Behandlung der Meßmethoden im Wellenbild dieselben Grundgleichungen. Die unterschiedlichen Informationen, die man trotzdem aus diesen Experimenten erhält, sind auf die verschiedenen Wellenlängen der Strahlung und dem damit verbundenen räumlichen Auflösungsvermögen zurückzuführen.

Bei jedem Streuexperiment wird eine zu untersuchende Probe einem definierten, elektromagnetischen (Licht oder Röntgen) oder aus Elementarteilchen bestehenden Strahl (Neutronen) ausgesetzt. Die Eigenschaften dieses Primärstrahls, wie z.B. Intensität, Wellenlänge und Polarisierung, sind bekannt. Diese Eigenschaften werden sich beim Durchdringen der Probe und den damit verbundenen Wechselwirkungen ändern. Dabei besteht die Möglichkeit, daß ein Teil der Primärstrahlung die Probe unverändert passiert. Diese wird als transmittierte Intensität bezeichnet. Weiter können Anteile der Primärintensität absorbiert und gestreut werden. Der für das Streuexperiment wichtige Anteil I_s ist gekennzeichnet durch eine Richtungsänderung bzgl. des Primärstrahls I_0 . Der Betrag der Streuintensität ist im allgemeinen eine Funktion der Raumwinkel θ und φ . Abbildung 1.1 zeigt die geometrischen Verhältnisse für den Fall der Lichtstreuung.

Außerdem kann die Polarisierung und die Wellenlänge der Streustrahlung von der des Primärstrahls verschieden sein. Ersteres tritt auf, wenn die die Streuung verursachende Probe anisotrope Teilchen enthält. Zweiteres gilt, wenn die Wechselwirkung beim Streuprozess inelastisch ist, d.h. ein Energieübertrag von einem Photon des Primärstrahls auf das Medium oder umgekehrt stattfindet und nur ein Teil der ursprünglichen Photonenenergie gestreut wird (z.B. Compton- oder Ramanstreuung). Aufgrund von Bewegungspro-

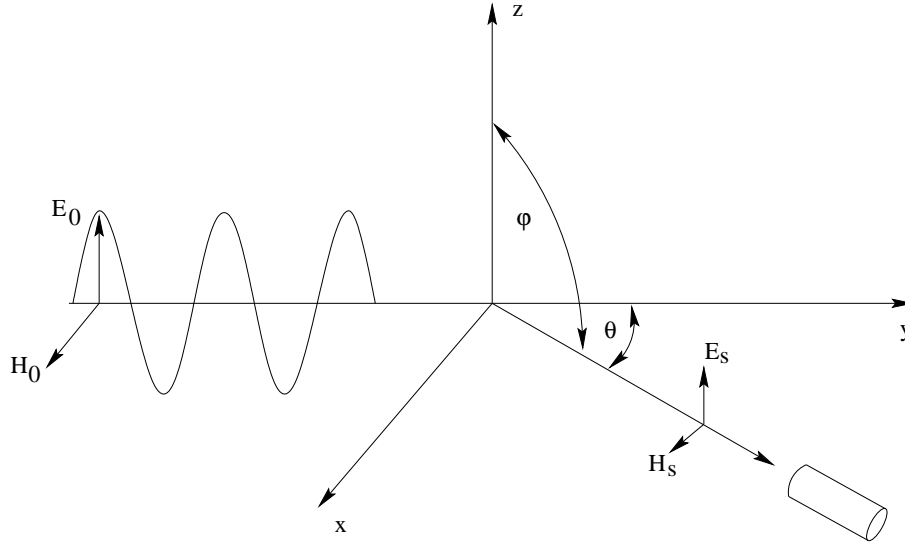


Abbildung 1.1: Streugeometrie der Lichtstreuung. Der Primärstrahl ist vertikal polarisiert. Der Detektor wird üblicherweise in der x, y -Ebene bewegt.

zessen im Medium treten aber auch Wellenlängenänderungen auf, die von einer Doppler-Verschiebung der Frequenz des Primärstrahles herrühren. Dieser Doppler-Effekt spielt in der dynamischen Lichtstreuung eine Rolle, die deshalb auch als inkohärente oder quasi-elastische Lichtstreuung bezeichnet wird. Die statische Lichtstreuung (auch als klassische oder frequenzgemittelte Lichtstreuung bezeichnet) sowie die Kleinwinkelneutronenstreuung gehen hingegen auf elastische Streuprozesse zurück. Die gesamte Information über die Probe, die durch diese Streuexperimente zu gewinnen ist, steckt also in den Abhängigkeiten der Streuintensität von den Raumwinkeln und Frequenzanteilen sowie ihren Polarisationsverhältnissen bzgl. einer vorgegebenen Richtung.

Eine zentrale Größe in der Streutheorie ist der Begriff des Streuvektors [22, 23]. Jeder Welle mit der Wellenlänge λ kann man eine bestimmte Ausbreitungsrichtung zuordnen. Diese wird durch den Wellenvektor \vec{k} gekennzeichnet und hat den Betrag $|\vec{k}| = \left| \frac{2\pi}{\lambda} \right|$. Nach quantenmechanischen Gesetzen ist damit ein Impulsvektor $\vec{p} = \hbar \cdot \vec{k}$ (de Broglie) verknüpft. Ändert nun die einlaufende Welle ihre Richtung infolge eines Streuvorgangs, so ändert auch der Wellenvektor seine Richtung. Die damit verbundene Impulsänderung $\Delta\vec{p}$ ist gegeben durch

$$\Delta\vec{p} = \hbar(\vec{k} - \vec{k}')$$

Gestrichene Größen sind dem Streulicht zuzuordnen, $\hbar = h/(2\pi)$ und h ist das Planck'sche Wirkungsquantum. Wird keine Energie an das Streuzentrum abgegeben oder von ihr aufgenommen, so spricht man von elastischer Streuung. Für eine elastische Streuung gilt

$$E = h\nu = h\nu' = E'$$

und daher

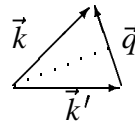
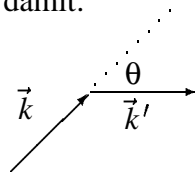
$$|\vec{k}| = |\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.1)$$

Den Differenzvektor

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$$

bezeichnet man auch als Streuvektor, der damit dem Impulsübertrag $\Delta\vec{p}$ in Einheiten von \hbar entspricht. Als Streuwinkel θ wird der Winkel zwischen \vec{k} und \vec{k}' bezeichnet.

Für \vec{q} folgt damit:



$$|\vec{q}| = 2|\vec{k}| \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = 2|\vec{k}'| \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Schließlich erhält man folgende Beziehung:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot n \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.2)$$

Dabei ist n der Brechungsindex des betroffenen Mediums, in dem die Streuung stattfindet. Für Licht in Wasser ist $n = 1.33$ und für Neutronen $n = 1$. λ ist die Wellenlänge der Strahlung im Vakuum.

Der Streuvektor ist die eigentliche Größe, von der die Streuintensität abhängt. Er ist von der Dimension einer reziproken Länge und beschreibt Abstände im Fourierraum. Ihm entsprechen Längen $\zeta = 2\pi/q$ im Ortsraum, also Abstände innerhalb der Probe. Der Streuwinkel θ hängt von den oben erwähnten Raumwinkeln θ und φ ab.

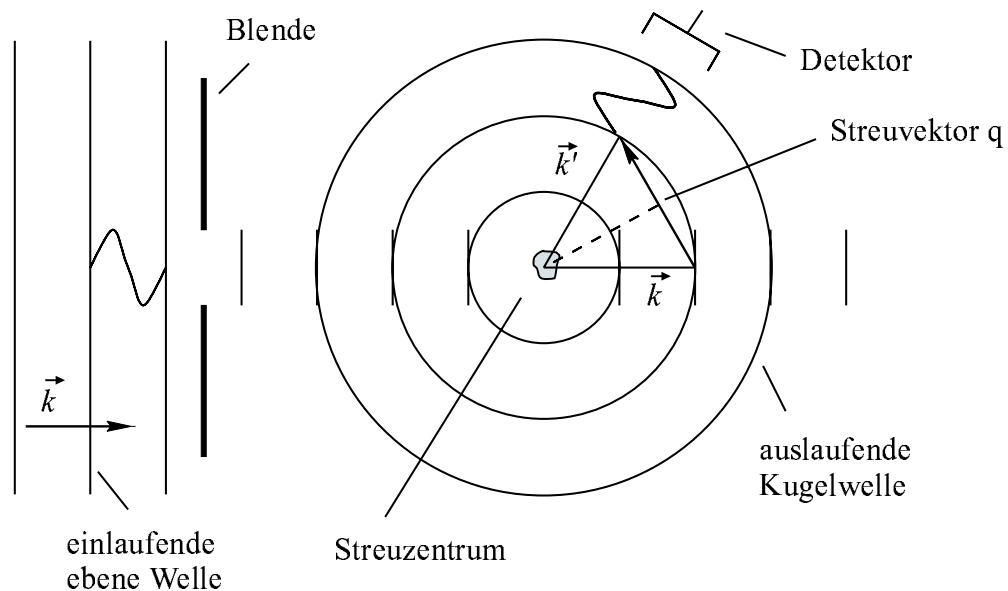


Abbildung 1.2: Aufsicht auf die x, y -Ebene. Die Abbildung zeigt den Wellenvektor \vec{k} des einfallenden und des gestreuten Lichtes \vec{k}' sowie den Streuvektor \vec{q} . Streupartikel, die im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes kleiner als $\lambda/20$ sind, zeigen eine von θ unabhängige Streuintensität.

Anhand von Gleichung 1.2 wird deutlich, daß bei den in der Lichtstreuung zum Einsatz kommenden Wellenlängen nur relativ kleine Streuvektoren erfaßt werden, die relativ großen Abständen im Ortsraum entsprechen. Die Streuvektoren der Neutronenstreuung sind wesentlich größer, die korrespondierenden Abstände im Ortsraum kleiner.

Im Folgenden wird der Formalismus der statischen und dynamischen Lichtstreuung sowie der Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS = *small-angle neutron scattering*) vorgestellt. Alle Diskussionen werden für den Spezialfall der Streuung an mizellaren Lösungen geführt. Trotz vieler Gemeinsamkeiten wird die Licht- und Neutronenstreuung getrennt behandelt. Dadurch wird eine klarere Darstellung ermöglicht.

Begonnen wird mit der Darstellung der Streutheorie elektromagnetischer Wellen an isotropen Systemen. Ausgehend davon werden die grundlegenden Gleichungen für die statische und dynamische Lichtstreuung hergeleitet. Im Anschluß daran werden die grundlegenden Gleichungen der Kleinwinkelneutronenstreuung vorgestellt und mit Konzepten der statistischen Theorie von Flüssigkeiten in Verbindung gebracht.

1.2 Streuung elektromagnetischer Wellen in transparenten und isotropen Lösungen

Die Streuung elektromagnetischer Strahlung in transparenten, isotropen Medien kann auf Fluktuationen bzw. lokale Inhomogenitäten des Dielektrizitätstensors $\hat{\epsilon}(\vec{r}, t)$ zurückgeführt werden [24–26]. Die Fluktuationen treten dabei in Subsystemen auf, deren Ausdehnung im Verhältnis zur Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung sehr klein sind. Diese Bedingung ist Voraussetzung, um die Forderung nach Isotropie des Mediums zu erfüllen. Befinden sich im Streumedium gelöste Teilchen, muß die Rayleigh-Gans-Debye Bedingung

$$\frac{2\pi \cdot \sigma}{\lambda} \left| \frac{n}{n_{\text{lm}}} - 1 \right| \ll 1$$

erfüllt sein. σ ist der Teilchendurchmesser, n und n_{lm} sind die Brechungsindices des streuenden Teilchens und des Lösungsmittels. Die Amplitude und die Phase des Primärlichtes werden so durch die Anwesenheit von Streuteilchen nicht beeinflusst.

Die Berechnung der gesuchten Dipolstrahlung geht von den vier Maxwell-Gleichungen aus, die die Wechselwirkung von elektromagnetischen Feldern mit Materie beschreiben.

$$\vec{\text{rot}} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial}{\partial t} \vec{D} \quad (1.3)$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B} \quad (1.4)$$

$$\text{div} \vec{D} = \rho \quad (1.5)$$

$$\text{div} \vec{B} = 0 \quad (1.6)$$

Dabei sind \vec{H} die magnetische Feldstärke, \vec{j} die makroskopische elektrische Stromdichte, \vec{D} die dielektrische Verschiebung, \vec{E} die elektrische Feldstärke, \vec{B} die magnetische Flußdichte und ρ die makroskopische elektrische Ladungsdichte. Gleichung 1.3 ist das

Ampère'sche Durchflutungsgesetz, Gleichung 1.4 das Faraday'sche Induktionsgesetz, Gleichung 1.5 der Gauß'sche Satz und Gleichung 1.6 entspricht dem Satz von der Quellenfreiheit des magnetischen Feldes.

Weiter definieren die drei Materialgleichungen,

$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} \quad (1.7)$$

$$\vec{j} = \kappa \vec{E} \quad (1.8)$$

$$\vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H} \quad (1.9)$$

die für homogene, isotrope Materialien für kleine Feldstärken gelten, die Dielektrizitätszahl ϵ , die spezifische Leitfähigkeit κ sowie die relative Permeabilität μ . ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante und μ_0 die Permeabilität des Vakuums. Zusammen mit den Bedingungen, daß $\vec{j} = 0$, $\rho = 0$ und $\mu = 1$ (nicht magnetisierbares Medium) sind, folgen daraus die Maxwellgleichungen für die gestreuten Felder (gestrichene Größen) [25]

$$\text{röt } \vec{B}' = \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}' \quad (1.10)$$

$$\text{röt } \vec{E}' = - \frac{\partial}{\partial t} \vec{B}' \quad (1.11)$$

$$\text{div } \vec{D}' = 0 \quad (1.12)$$

$$\text{div } \vec{B}' = 0 \quad (1.13)$$

In den nun folgenden Diskussionen werden die Wellen, z.B. der elektrischen Feldstärke, als ebene Wellen der Form

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp(i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)) \quad (1.14)$$

betrachtet. \vec{E}_0 ist die Amplitude, \vec{k} der Wellenvektor, ω die Kreisfrequenz und \vec{r} und t die Orts- und Zeitvariablen.

Nach Einstein ist die uns interessierende frequenzgemittelte Lichtstreuung auf Teilchenzahlfluktuationen und damit auf lokale Fluktuationen der Dielektrizitätszahl in Subvolumina V_{su} zurückzuführen [27]. Die Subvolumina besitzen folgende Eigenschaften:

- sie beinhalten $N \gg 1$ Teilchen,
- sie besitzen eine kleinere Ausdehnung als die Wellenlänge des Lichtes,
- das Streuvolumen V wird aus der Gesamtheit der Subvolumen aufgebaut.

Die Schwerpunkte der V_{su} ruhen, da zu jeder aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung existierenden Teilchengeschwindigkeit, eine mit entgegengesetzten Geschwindigkeitsvektor existiert. Die Teilchenzahl und damit die Dielektrizitätszahl im Subvolumen schwankt, da sonst eine völlig synchrone Teilchenschwingung im Streuvolumen vorläge und die resultierende rein kohärente Lichtstreuung makroskopisch durch destruktive Interferenzen ausgelöscht werden würde.

Unter der Annahme einer kleinen räumlichen und zeitlichen Schwankung des Dielektrizitätstensors

$$\hat{\epsilon}(\vec{r}, t) = \epsilon \hat{I} + \delta \hat{\epsilon}(\vec{r}, t) \quad , \quad \delta \epsilon \ll \epsilon$$

wobei \hat{I} der Einheitstensor und $\delta \hat{\epsilon}(\vec{r}, t)$ eine Fluktuation in $\hat{\epsilon}(\vec{r}, t)$ an der Stelle \vec{r} zur Zeit t ist, und der Summation der überlagerten dielektrischen Verschiebungen der primären und gestreuten Welle, kann man zeigen, daß, unter Vernachlässigung von $\delta \hat{\epsilon} \epsilon_0 \vec{E}'(\vec{r}, t) \approx 0$, für die dielektrische Verschiebung des Streufeldes

$$\vec{D}'(\vec{r}, t) = \epsilon \epsilon_0 \vec{E}'(\vec{r}, t) + \delta \hat{\epsilon} \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (1.15)$$

gilt. Bildet man die Rotation von Gleichung 1.11, ersetzt darin $\vec{\nabla} \cdot \vec{B}'$ durch Gleichung 1.10 und eliminiert \vec{E}' mit Hilfe von Gleichung 1.15, so erhält man für \vec{D}' eine inhomogene Wellengleichung

$$\Delta \vec{D}'(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{D}'(\vec{r}, t) = -\epsilon_0 \cdot \vec{\nabla} \text{rot} \vec{\nabla} \left(\delta \hat{\epsilon}(\vec{r}, t) \vec{E} \right)$$

wobei der Ausdruck

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \epsilon_0 \mu_0}}$$

mit c als Lichtgeschwindigkeit im Medium, verwendet wurde. Zur Lösung der Gleichung ist es vorteilhaft, den Hertz-Vektor mit

$$\vec{D}'(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \text{rot} \vec{\nabla} \pi(\vec{r}, t) \quad (1.16)$$

einzuführen, und damit die Differentialoperatoren zu ersetzen.

$$\Delta \pi(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \pi(\vec{r}, t) = -\epsilon_0 \left(\delta \hat{\epsilon}(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) \right) = f(\vec{r}, t) \quad (1.17)$$

Mit Hilfe der Greenschen Funktion $G(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$ läßt sich für diese partielle Differentialgleichung eine spezielle Lösung finden, die folgende Form besitzt [28–30]

$$\pi(\vec{r}, t) = \int d^3 \vec{r}' dt' f(\vec{r}', t') \cdot G(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$$

Die Greensche Funktion (Gleichung 1.19) dieses Problems läßt sich aus der ihr erzeugenden Differentialgleichung (Gleichung 1.18) mit Hilfe der Fourier-Transformation und des Residuensatzes bestimmen.

$$\Delta G(\vec{r}, \vec{r}', t, t') - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} G(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \delta(t - t') \quad (1.18)$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \frac{1}{4\pi R} \left(\delta\left(\tau + \frac{R}{c}\right) - \delta\left(\tau - \frac{R}{c}\right) \right) \quad , \quad \tau = t - t' \quad , \quad R = |\vec{r} - \vec{r}'| \quad (1.19)$$

t' ist dabei die retardierte Zeit. Legt man den Ursprung des Koordinatensystems so, daß er im Mittelpunkt des Streuvolumens liegt, so beschreibt \vec{r}' alle Orte im Streuvolumen und \vec{r} den Ort der Detektion. τ ist immer größer als Null, so daß man aus physikalischer Sicht

die erste δ -Funktion weglassen kann. Aus Gleichung 1.17 und Gleichung 1.14 erhält man nach Integration über die Zeit eine spezielle Lösung für $\vec{\pi}(\vec{r}, t)$.

$$\vec{\pi}(\vec{r}, t) = \frac{\epsilon_0}{4\pi} \int d^3\vec{r}' \delta\hat{\epsilon}(\vec{r}', t - \frac{R}{c}) \frac{\vec{E}_0}{R} \exp\left(i(\vec{k}\vec{r}' - \omega(t - \frac{R}{c}))\right)$$

Bei den üblichen Streuexperimenten gilt immer $|\vec{r}| \gg |\vec{r}'|$. Somit kann man die sogenannte Fernfeldnäherung vornehmen.

$$|\vec{r} - \vec{r}'| = r - \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{r}' + \dots, \quad \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{1}{r} + \frac{\vec{r}}{r^3} \cdot \vec{r}' + \dots$$

$$\vec{\pi}(\vec{r}, t) = \frac{\epsilon_0}{4\pi} \int d^3\vec{r}' \frac{1}{r} \delta\hat{\epsilon}(\vec{r}', t - \frac{r}{c} + \frac{\vec{e}_r \cdot \vec{r}'}{c}) \vec{E}_0 \exp\left(i(\vec{k}\vec{r}' - \omega(t - \frac{r - \vec{e}_r \cdot \vec{r}'}{c}))\right)$$

\vec{e}_r ist der Einheitsvektor in Richtung des Vektors \vec{r} . Er ist parallel zum Wellenvektor \vec{k}' des gestreuten Lichtes. Da nur elastische Streuprozesse betrachtet werden, gilt Gleichung 1.1. Weiter gilt $\vec{e}_r \cdot \vec{r}' / c \ll 1$, so daß man $\delta\hat{\epsilon}$ danach entwickeln und Terme höherer als linearer Ordnung weglassen kann. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich

$$\vec{\pi}(\vec{r}, t) = \frac{\epsilon_0}{4\pi} \exp(ik'r) \int d^3\vec{r}' \delta\hat{\epsilon}(\vec{r}', t - \frac{r}{c}) \vec{E}_0 \exp\left(i(\vec{k}\vec{r}' - \omega t)\right)$$

Nun ist nur noch die Berechnung der Rotationen in Gleichung 1.16 erforderlich, um zu den gesuchten Streufeldern zu gelangen. Diese Operatoren wirken nur auf \vec{r} und r , nicht aber auf die gestrichenen Ortskoordinaten. Damit genügt es, die Rotationen bezüglich der ersten Exponentialfunktion zu bestimmen. Für die elektrische Feldstärke der gestreuten Welle folgt damit

$$\vec{E}'(\vec{r}, t) = -\frac{1}{4\pi r} \exp(ik'r) \vec{k}' \times \vec{k}' \times \int d^3\vec{r}' \delta\hat{\epsilon}(\vec{r}', t - \frac{r}{c}) \vec{E}_0 \exp(-i\omega t) \exp(-i\vec{q}\vec{r}')$$

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}', \quad |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot n \cdot \sin(\frac{\theta}{2})$$

\vec{q} ist der schon beschriebene Streuvektor (Gleichung 1.2), n der Brechungsindex des Mediums, λ die Wellenlänge der Primärstrahlung und θ der Streuwinkel. Für die weitere Diskussion der Lichtstreuung ist es von Vorteil, die beiden Kreuzprodukte mit Hilfe des Entwicklungssatzes $\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = (\vec{a}\vec{b})\vec{c} - (\vec{a}\vec{c})\vec{b}$ aufzulösen und anschließend den Vektor der Streufeldstärke auf den Einheitsvektor \vec{n}' eines Analysators zu projizieren. Im weiteren wird von isotropen Streuteilchen ausgegangen, so daß der Dielektrizitätstensor ein Skalar ($\delta\hat{\epsilon} = \delta\epsilon$) ist. Treten Teilchenformen auf, die von der Kugelform abweichen, ist diese Vereinfachung nur gültig, wenn das Streulicht ohne Analysator detektiert wird. Dies war bei allen durchgeführten Experimenten der Fall. Schließlich erhält man folgendes Resultat

$$E'(\vec{r}, t) = \frac{E_0 k'^2}{4\pi r} \exp(i(k'r - \omega t)) (\vec{n}' \cdot \vec{n}) \int d^3\vec{r}' \delta\epsilon(\vec{r}', t) \exp(-i\vec{q}\vec{r}') \quad (1.20)$$

\vec{n} ist der Einheitsvektor der Polarisation des Primärstrahls. Diese Gleichung liefert unter Berücksichtigung der oben gemachten Einschränkungen, den auf eine Analysatorrichtung projizierten Betrag der elektrischen Streufeldstärke eines transparenten, isotropen Mediums. Der formal eingeführte Analysator steht senkrecht auf der Richtung des Wellenvektors des gestreuten Lichtes. Wählt man die Polarisation des Primärlichtes parallel zur z -Achse (vertikale Polarisation) und die Verbindung zwischen Streuvolumen und Detektor als x -Achse ($\varphi = 90^\circ$ in Abbildung 1.1), so liegt die Analysatorrichtung in der y, z -Ebene und das Produkt $(\vec{n}' \cdot \vec{n})$ läßt sich leicht auswerten. Kommt, wie in vorliegenden Fall, kein Analysator zum Einsatz, so ist über alle Richtungen in der y, z -Ebene zu mitteln und es folgt der winkelunabhängige Term eins.

1.3 Statische Lichtstreuung

1.3.1 Die Intensität

In der statischen Lichtstreuung wird das Streulicht über einen bestimmten Zeitraum von Photodetektoren (Photomultiplier, oder wie in diesem Fall Photodiode) registriert. Als Meßgröße erhält man gezählte Pulse pro Zeiteinheit. Diese Zählrate wird als Intensität I bezeichnet. In einem Detektor setzt ein einfallendes Photon eine bewegliche Ladung frei, die durch eine angelegte elektrische Spannung beschleunigt wird. Die resultierende Ladungslawine wird als Strompuls gemessen. Die Zahl der detektierten Photonen ist proportional zur Streuquerschnittsfläche und zur Meßzeit. Außerdem ist die Meßzeit deutlich länger, als die Periode der Schwingung des Streufeldes, was bedeutet, daß nur Mittelwerte gemessen werden. Somit ist nachvollziehbar, daß die Meßgröße mit dem zeitlichen Mittelwert des Betrages des Poynting-Vektors \vec{S} beschrieben wird [31].

$$\vec{S} = \epsilon_0 c^2 \cdot \vec{E} \times \vec{B}$$

$$I(\vec{r}, t) = \langle |\vec{S}| \rangle = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \langle E^* E \rangle \quad , \quad \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} = \frac{\text{V} \cdot \text{As}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (1.21)$$

Mit Gleichung 1.20 und den Betrag des Wellenvektors $k = k' = 2\pi/\lambda$ (Gleichung 1.1) folgt mit der Primärintensität $I_0 = \sqrt{\epsilon_0/\mu_0} \langle E_0^2 \rangle$ für die Intensität des Streulichtes die Beziehung

$$I(\vec{r}, t) = \frac{I_0 \pi^2}{r^2 \lambda^4} \langle \delta \epsilon^*(\vec{q}, t) \cdot \delta \epsilon(\vec{q}, t) \rangle \quad (1.22)$$

$$\delta \epsilon(\vec{q}, t) = \int d^3 \vec{r}' \delta \epsilon(\vec{r}', t) \exp(-i \vec{q} \vec{r}') \quad (1.23)$$

Gleichung 1.22 zeigt Abhängigkeiten des Streulichtes, die schon von Lord Rayleigh hergeleitet wurden. Das sind

- lineare Abhängigkeit von der Primärintensität,
- inverse Abhängigkeit vom Quadrat des Abstandes des Beobachters zum Streuzentrum,
- inverse Abhängigkeit von der vierten Potenz der Wellenlänge.

Die intensive Rotfärbung bei Sonnenauf- bzw. -untergang und die tiefe Blaufärbung des Himmels und größerer Wassermassen an klaren Tagen werden durch die letzten beiden Punkte hervorgerufen. Da die Streuintensität offensichtlich dem mittleren Schwankungsquadrat der Dielektrizitätszahl und damit näherungsweise dem Quadrat des Volumens eines Teilchens proportional ist, folgt der Zusammenhang

$$I \propto r^6$$

mit r als Teilchenradius.

Die gemessene Intensität ist auf die Streuung an Lösungsmittelmolekülen und auf die Streuung der gelösten Partikel zurückzuführen. Im Vergleich zur Lichtwellenlänge sind die Moleküle des Lösungsmittels sehr klein. Außerdem zeigen sie nur auf Abständen von einigen Ångström intermolekulare Wechselwirkungen, so daß die Exponentialfunktion in Gleichung 1.23 im Fall der Lösungsmittelstreuung durch eins ersetzt werden kann und der Ausdruck für die mittlere quadratische Schwankung der Dielektrizitätszahl zurückbleibt.

$$\langle \delta\epsilon^*(\vec{q}, t) \delta\epsilon(\vec{q}, t) \rangle_{lm} \approx \langle (\overline{\delta\epsilon^2})_v \rangle$$

Die Mittelwertbildung bzgl. des Volumens ist durch $\overline{(\dots)}_v$ gekennzeichnet.

1.3.2 Die Polarisation

Die mit Gleichung 1.7 bereits definierte dielektrische Verschiebung ist mit der Polarisation \vec{P} folgendermaßen verknüpft [32]:

$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

Während der Term $\epsilon_0 \vec{E}$ vom Medium unabhängig ist, ist die Polarisation auf die Wechselwirkung des eingestrahlten elektrischen Feldes mit der Materie zurückzuführen. Die Auflösung dieses Ausdrucks nach \vec{P} liefert

$$\vec{P} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \vec{E} \quad (1.24)$$

Dieser makroskopischen Definition steht eine mikroskopische Definition gegenüber.

$$\vec{P} = \vec{P}_\mu + \vec{P}_\alpha$$

Bei den Frequenzen des bei Lichtstreuexperimenten verwendeten sichtbaren Lichtes spielt der Anteil der Orientierungspolarisation \vec{P}_μ aufgrund der Teilchenträgheit keine Rolle und wird vernachlässigt. Die Verschiebungspolarisation \vec{P}_α ist für die Lichtstreuung entscheidend und ist für eine Teilchensorte folgendermaßen definiert:

$$\vec{P}_\alpha = \rho \cdot \alpha \cdot \vec{E}_i \quad (1.25)$$

\vec{E}_i ist das im Teilchen wirksam werdende elektrische Feld, ρ die Teilchenzahldichte und α die skalare Polarisierbarkeit eines Teilchens. Unter der Annahme eines entsprechend

des Superpositionsprinzips linearen Mediums, folgt mit der Einführung der elektrischen Suszeptibilität χ

$$\chi = \epsilon_{\text{ls}} - \epsilon_{\text{lm}} \quad , \quad \chi_{\text{ls}} = \chi_{\text{lm}} + \chi \quad , \quad \chi_{\text{ls}} = \epsilon_{\text{ls}} - 1$$

und der für verdünnte Systeme gültigen Annahme, daß $\vec{E}_i = \vec{E}$ ist, nach dem Gleichsetzen von mikroskopischer und makroskopischer Definition der Polarisation

$$\frac{\alpha_{\text{ex}} \cdot \rho}{\epsilon_0} = \epsilon_{\text{ls}} - \epsilon_{\text{lm}} \quad (1.26)$$

ϵ_{ls} und ϵ_{lm} sind dabei die Dielektrizitätszahlen der Lösung und des Lösungsmittels. Die Polarisierbarkeit α_{ex} von Teilchen in einem Lösungsmittel ist somit als Überschuß- oder Exzeßpolarisierbarkeit zu verstehen. Die Dielektrizitätszahl ist über $\epsilon = \epsilon_{\infty} = n^2$ mit dem Brechungsindex verknüpft, so daß gilt:

$$\epsilon_{\text{ls}} = n_{\text{ls}}^2 \quad , \quad \epsilon_{\text{lm}} = n_{\text{lm}}^2 \quad (1.27)$$

1.3.3 Fluktuationen

Die Schwankung der Dielektrizitätszahl kann auf Fluktuationen der Polarisierbarkeit α von Subvolumen V_{su} zurückgeführt und als Funktion von p, T und c entwickelt werden.

$$\delta\alpha = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial p} \right)_{T,c} \delta p + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T} \right)_{p,c} \delta T + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial c} \right)_{p,T} \delta c$$

Die Beiträge, die auf Druck- und Temperaturschwankungen beruhen, werden für das Lösungsmittel und die Lösung als gleich angenommen und durch die Subtraktion deren Streuintensitäten berücksichtigt.

Die in Gleichung 1.22 benötigte differentielle Schwankung $\delta\epsilon$ ist nach Gleichung 1.26 und mit $\rho_{\text{su}} = 1/V_{\text{su}}$ als

$$\delta\epsilon = \delta\epsilon_{\text{ls}} - \delta\epsilon_{\text{lm}} = \frac{\rho_{\text{su}}}{\epsilon_0} \cdot \delta\alpha_{\text{ex}}$$

zu identifizieren. Mit Hilfe von Gleichung 1.27 findet man für die Schwankung der Exzeßpolarisierbarkeit eines Subvolumens α_{ex} folgenden Ausdruck

$$\delta\alpha_{\text{ex}} = \left(\frac{\partial\alpha_{\text{ex}}}{\partial c} \right)_{p,T} \delta c = \frac{\epsilon_0}{\rho_{\text{su}}} \cdot 2 \cdot n_{\text{ls}} \cdot \left(\frac{\partial n_{\text{ls}}}{\partial c} \right) \cdot \delta c \quad (1.28)$$

Wie zu Beginn schon erwähnt, ist dadurch die Lichtstreuung auf Konzentrations- bzw. Teilchenzahlfluktuationen δc in den einzelnen Teilvolumen zurückzuführen. Da hier die Konzentration c mit der Einheit (kg/m^3) als Funktion der Teilchenzahl N in einem konstanten Volumen V_{su} verstanden werden muß, folgt

$$\delta c = \frac{M}{V_{\text{su}} \cdot N_A} \cdot \delta N$$

Die mittlere quadratische Schwankung der Dielektrizitätszahl ist deshalb

$$\langle \delta\epsilon^*(\vec{r}', t) \cdot \delta\epsilon(\vec{r}', t) \rangle = \left(2 \cdot n_{\text{ls}} \cdot \left(\frac{\partial n_{\text{ls}}}{\partial c} \right) \cdot \frac{M}{N_A} \right)^2 \cdot \left\langle \left| \frac{\delta N}{V_{\text{su}}} \right|^2 \right\rangle$$

Weist man jedem Teilchen einen Schwerpunktsvektor \vec{R}_i zu, so folgt mit der Definition der lokalen Teilchenzahldichte und ihrer Fourier-Transformierten

$$\rho(\vec{r}', t) = \sum_i^N \delta(\vec{r}' - \vec{R}_i(t)) \quad , \quad \rho(\vec{q}', t) = \sum_i^N \exp(-i\vec{q}' \cdot \vec{R}_i(t)) \quad (1.29)$$

der Ausdruck

$$\begin{aligned} \langle \delta\epsilon^* \delta\epsilon \rangle &= 4 \cdot n_{\text{ls}}^2 \cdot \left(\frac{\partial n_{\text{ls}}}{\partial c} \right)^2 \cdot \frac{M \cdot V}{N_A \cdot N} \cdot c \cdot \left\langle \sum_i^N \sum_j^N \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)) \right\rangle \\ &= 4 \cdot n_{\text{ls}}^2 \cdot \left(\frac{\partial n_{\text{ls}}}{\partial c} \right)^2 \cdot \frac{M \cdot V}{N_A \cdot N} \cdot c \cdot N \cdot S(q) \end{aligned} \quad (1.30)$$

Im Gegensatz zur Lichtstreuung an im Verhältnis zur Wellenlänge kleinen Teilchen, sind in der Neutronenstreuung Kernkorrelationen innerhalb eines Partikels zu berücksichtigen, was die Einführung des Formfaktors erforderlich macht.

$S(q)$ ist der Strukturfaktor, der die interpartikuläre Strukturbildung des Teilchensystems beschreibt. Auf thermodynamischen Wege kann ein vergleichbarer Ausdruck hergeleitet werden [27, 31], allerdings erhält man anstelle des Strukturfaktors eine Virialentwicklung, das heißt, eine globale Aussage über die Wechselwirkungen innerhalb des Systems (Abschnitt 1.3.5). Bei Verwendung des Strukturfaktors hingegen, ist man prinzipiell in der Lage, die auftretenden destruktiven Interferenzen im Streulicht auf die interpartikulären Potentiale zurückzuführen.

Schließlich folgt mit dem noch zu definierenden Rayleigh-Verhältnis \mathcal{R} des Teilchens, die bekannte Gleichung der statischen Lichtstreuung

$$\frac{K \cdot c}{\mathcal{R}} = \frac{1}{M \cdot S(q)} = \frac{1}{M_{\text{app}}} \quad , \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right] \quad (1.31)$$

$$K = \frac{4\pi^2}{\lambda^4 N_A} \cdot n_{\text{lm}}^2 \cdot \left(\frac{\partial n_{\text{ls}}}{\partial c} \right)^2 \quad , \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m} \cdot \text{kg}} \right] \quad (1.32)$$

Mit $1/M_{\text{app}}$ wird der Quotient Kc/\mathcal{R} bezeichnet und als scheinbare Molmasse interpretiert.

Die Herleitung erfolgte unter Zuhilfenahme folgender Annahmen und Näherungen:

1. Der Dielektrizitätstensor $\hat{\epsilon}(\vec{r}, t)$ wird als skalare Größe behandelt, was nur für isotrope Teilchen gilt.
2. Das am Teilchen wirksam werdende innere Feld \vec{E}_i wurde dem äußeren Feld \vec{E} gleichgesetzt. Unter der Annahme, daß die Lorentz-Lorenz-Gleichung

$$\frac{\alpha \cdot \rho}{\epsilon_0} = 3 \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$$

die physikalischen Gegebenheiten korrekt beschreibt, bedeutet das, daß $\epsilon_{\text{ls}} = \epsilon_{\text{lm}} = 1$ ist.

3. Es wird angenommen, daß Druck- und Temperaturschwankungen auf die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels und der Lösung dieselben Auswirkungen haben.
4. Der Brechungsindex n_{ls} wird in Gleichung 1.32 durch n_{lm} ersetzt. Dies entspricht zum Teil der zweiten Näherung.

1.3.4 Das Rayleigh-Verhältnis

Das Rayleigh-Verhältnis ist definiert als

$$\mathcal{R} = \frac{I}{V} \cdot \frac{r^2}{I_0} \quad , \quad \left[\frac{1}{\text{m}} \right] \quad (1.33)$$

Diese Größe ist auf die Primärintensität I_0 , das Streuvolumen V und auf den Detektorabstand r^2 normiert. Damit sind experimentelle Parameter eliminiert und eine Vergleichbarkeit von Werten unterschiedlicher Herkunft ist möglich [31,33].

In Gleichung 1.21 wird die Tatsache, daß man im Experiment nur einen vom differentiellen Raumwinkelement $\Delta\Omega$ abhängigen Anteil des Streulichtes detektiert, noch nicht berücksichtigt. Die Intensität des tatsächlich detektierten Streulichtes ist als

$$I = P/A \quad , \quad \left[\frac{\text{W}}{\text{sr} \cdot \text{m}^2} \right]$$

zu definieren, wobei P die radiale Strahlungsleistung in Watt pro Steradian und $A = r^2 \Delta\Omega$ der vom Detektor erfaßte Ausschnitt der Oberfläche einer Kugel, mit Radius r und dem Streuvolumen als Mittelpunkt, ist. Die im Streuvolumen wirksam werdende Primärintensität ist demzufolge zu formulieren als

$$I_0 = \frac{P_0}{A_0} = \frac{P_0}{V/l} \quad , \quad \left[\frac{\text{W}}{\text{sr} \cdot \text{m}^2} \right]$$

wobei A_0 aus dem Volumen V und der Länge l des Streuvolumens berechnet wird. Die Kombination der letzten drei Gleichungen liefert schließlich einen zur Gleichung 1.33 analogen Ausdruck für das Rayleigh-Verhältnis

$$\mathcal{R} = \frac{P}{P_0} \cdot \frac{1}{\Delta\Omega \cdot l} \quad , \quad \left[\frac{1}{\text{m}} \right]$$

Um das tatsächliche Rayleigh-Verhältnis von Teilchen in einem Lösungsmittel zu erhalten, ist die Vermessung eines isotropen Standards, z.B. Toluol oder Benzol erforderlich. Kennt man dessen Rayleigh-Verhältnis, so kann man diesen Wert als Bezugsgröße verwenden. Andernfalls ist die genaue Kenntnis der geometrischen Abmessungen des zur Vermessung verwendeten optischen Aufbaus notwendig. Im Weiteren sind folgende Größen für Standard, Lösungsmittel und Probe zu bestimmen:

$$I_{\text{st}}^{\circ} = \frac{I_{\text{st}}}{I_{\text{mon}}} \cdot \sin(\theta) \quad (1.34)$$

$$I_{\text{lm}}^{\circ} = \frac{I_{\text{lm}}}{I_{\text{mon}}} \cdot \sin(\theta) \quad (1.35)$$

$$I_{\text{ls}}^{\circ} = \frac{I_{\text{ls}}}{I_{\text{mon}}} \cdot \sin(\theta) \quad (1.36)$$

Der Term $\sin(\theta)$ korrigiert die winkelabhängige Änderung des Streuvolumens für unterschiedlichen Detektorstellungen. Die Größe I_{mon} ist der experimentelle Ausdruck für die Primärintensität I_0 und ist ihr direkt proportional. Das Rayleigh-Verhältnis von in Lösung befindlichen Teilchen wird dann mit

$$\mathcal{R} = \frac{I_{\text{ls}}^\circ - I_{\text{lm}}^\circ}{I_{\text{st}}^\circ} \cdot \mathcal{R}_{\text{st}} \cdot \left(\frac{n_{\text{lm}}}{n_{\text{st}}} \right)^2 \quad (1.37)$$

berechnet, wobei der Ausdruck $(n_{\text{lm}}/n_{\text{st}})^2$ einen Korrekturfaktor des Streuvolumens darstellt, der aufgrund von unterschiedlichen Beugungseffekten zwischen Probe und Standard eingeführt wird [34].

1.3.5 Virialentwicklung

Die Konzentrationsfluktuationen (Gleichung 1.28) können, wie schon erwähnt, mit makroskopischen thermodynamischen Größen in Verbindung gebracht werden. Ordnet man jedem Teilvolumen V_{su} eine bestimmte Gibbs'sche Energie G zu und läßt durch δc hervorgerufene Fluktuationen um den Raummittelwert $\langle G \rangle$ zu, so gilt

$$G = \langle G \rangle + \delta G$$

$\langle \delta G \rangle$ ist null, da positive und negative Abweichungen von $\langle G \rangle$ gleich wahrscheinlich sind. Die Entwicklung von δG in einer Taylorreihe als Funktion von c liefert

$$\delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial c} \right)_{T,p} \delta c + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right)_{T,p} (\delta c)^2 + \dots$$

Im Gleichgewicht besitzt die Gibbs'sche Energie an der Stelle c ein Minimum. Somit ist $(\partial G / \partial c) = 0$. Die Wahrscheinlichkeit, daß in einem Volumenelement die Konzentrationsfluktuation δc auftritt, ist nach der Boltzmann-Statistik proportional zu $\exp(-\delta G / k_B T)$. Die mittlere quadratische Konzentrationsfluktuation kann deshalb mit folgenden Ausdruck berechnet werden.

$$\langle \delta c^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty (\delta c)^2 \exp \left[- \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right) (\delta c)^2 / (2k_B T) \right] d(\delta c)}{\int_0^\infty \exp \left[- \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right) (\delta c)^2 / (2k_B T) \right] d(\delta c)}$$

Mit den Integralen $\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = (1/2)\sqrt{\pi/a}$ und $\int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx = (1/(4a))\sqrt{(\pi/a)}$ folgt:

$$\langle \delta c^2 \rangle = (k_B T) / \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right)_{T,p}$$

Bei konstantem T und p ruft eine Änderung der Molzahlen n_{lm} und n für Lösungsmittel und Gelöstes im Teilvolumen V_{su} eine Änderung der Gibbs'schen Energie hervor.

$$dG = \mu_{\text{lm}} dn_{\text{lm}} + \mu dn = [-(v/v_{\text{lm}})\mu_{\text{lm}} + \mu] dn$$

μ_{lm} und μ sind die chemischen Potentiale des Lösungsmittels und der gelösten Komponente in V_{su} , v und v_{lm} sind die molaren Volumina für Gelöstes und Lösungsmittel. Mit $n/V_{\text{su}} = c/M$ folgt für die Ableitung nach der Konzentration

$$\left(\frac{\partial G}{\partial c}\right)_{T,p} = \frac{V_{\text{su}}}{M} \left(\mu - \frac{v}{v_{\text{lm}}} \mu_{\text{lm}}\right) \quad (1.38)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p} = \frac{V_{\text{su}}}{M} \left(\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{T,p} - \frac{v}{v_{\text{lm}}} \left(\frac{\partial \mu_{\text{lm}}}{\partial c}\right)_{T,p}\right) \quad (1.39)$$

Die Verwendung der Gibbs-Duhem-Gleichung $n_{\text{lm}} d\mu_{\text{lm}} + n d\mu = 0$ führt schließlich zu

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p} = -\frac{V_{\text{su}}}{c \cdot v_{\text{lm}}} \left(\frac{\partial \mu_{\text{lm}}}{\partial c}\right)_{T,p}$$

und somit ist

$$\langle \delta c^2 \rangle = -\frac{k_B T \cdot c \cdot v_{\text{lm}}}{V_{\text{su}} (\partial \mu_{\text{lm}} / \partial c)_{T,p}}$$

Für verdünnte Lösungen nimmt man eine Virialentwicklung

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{lm}}}{\partial c}\right) = \left(\frac{\partial \mu_{\text{lm}}^{\text{real}}}{\partial c}\right) = -RT v_{\text{lm}}^0 \left((1/M) + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots\right)$$

an, wobei das Molvolumen des reinen Lösungsmittels $v_{\text{lm}}^0 \approx v_{\text{lm}}$ ist. Somit ist die mittlere quadratische Schwankung der Konzentration c in einem Subvolumen

$$\langle \delta c^2 \rangle = c / [N_A V_{\text{su}} ((1/M) + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots)]$$

Unter der Berücksichtigung der Gesamtzahl an Subvolumen $N_{\text{su}} = V/V_{\text{su}}$ im Streuvolumen V und der Näherung $1/(1+x) \approx 1-x$, $x \ll 1$ ergibt sich schließlich ein zu Gleichung 1.31 äquivalenter Ausdruck

$$\frac{K \cdot c}{\mathcal{R}} = \frac{1}{M} + 2B_2 \cdot c + 3B_3 \cdot c^2 + \dots, \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}}\right] \quad (1.40)$$

Die aus der Näherung folgenden Faktoren der Entwicklungsparameter A_2 und A_3 wurden durch B_2 und B_3 ersetzt.

1.3.6 Molmassenverteilung

In der Praxis wird die mit der statischen Lichtstreuung zu vermessende Probe nicht aus Teilchen mit einer einheitlichen Molmasse M bestehen [27]. Das heißt aber, daß für das Rayleigh-Verhältnis eines wechselwirkungsfreien Systems ($S(q) = 1$)

$$\mathcal{R} = \sum_{i=1}^k \mathcal{R}_i = \sum_{i=1}^k K \cdot M_i \cdot c_i$$

gilt. Die Summation erstreckt sich dabei über die Anzahl der Komponenten der Verteilung. Da $\sum c_i = c$ ist, folgt

$$\frac{K \cdot c}{\mathcal{R}} = \frac{\sum_{i=1}^k c_i}{\sum_{i=1}^k M_i \cdot c_i} = \frac{1}{M_w}$$

Die massengemittelte Molmasse M_w ist dabei folgendermaßen definiert:

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^k m_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^k m_i}, \quad w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^k m_i}, \quad M_w = \sum_{i=1}^k w_i \cdot M_i$$

1.4 Dynamische Lichtstreuung

1.4.1 Korrelationsfunktionen

Während in der statischen Lichtstreuung der zeitliche Mittelwert des Streulichtes ausgewertet wird, ist in der dynamischen Lichtstreuung die spektrale Zusammensetzung des detektierten Lichtes von Interesse. Die dynamische Lichtstreuung (auch quasielastische Lichtstreuung, inelastische Lichtstreuung und Photonen-Korrelationsspektroskopie genannt) beruht auf dem Phänomen der Doppler-Verschiebung. Aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung bewegen sich Moleküle in alle Raumrichtungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Zusätzlich können das ganze Molekül oder Molekülgruppen rotieren und schwingen. Das bedeutet, daß durch die Lichtstreuung ein Spektrum von zur Frequenz des Primärlichtes verschobenen Frequenzen entsteht. Dieses Spektrum wird optisches *Doppler-Shift-Spektrum* $J(q, \omega)$ genannt und besteht aus einer Summe von Lorentz-Funktionen. Prinzipiell kann dieses Spektrum experimentell mit einem Interferometer (z.B. Fabry-Perot-Interferometer) untersucht werden. Da die Bewegungsgeschwindigkeit der Moleküle jedoch sehr klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit ist, liegt die Frequenzverschiebung und damit die Breite der Frequenzverteilung im Bereich von nur wenigen Herz, bei einer Anregungsfrequenz von ungefähr $5 \cdot 10^{14}$ Hz. Hierbei stößt man mit interferometrischen Methoden auf experimentelle Schwierigkeiten und verwendet deshalb einen sogenannten Korrelator, der eine normierte Autokorrelationsfunktion $g^{(1)}(t)$ des gestreuten elektrischen Feldes \vec{E}' erzeugt [24, 35, 36].

Der Zusammenhang zwischen dem optischen Spektrum $J(q, \omega)$ und $g^{(1)}(t)$ ist durch das Wiener-Khinchine-Theorem gegeben.

$$J(q, \omega) = \int_0^\infty g^{(1)}(t) \cdot \exp(-i\omega t) dt$$

Tatsächlich detektiert man die zeitlichen Schwankungen der Streuintensität und berechnet aus ihnen die normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(t)$. Unter der Voraussetzung, daß diese Schwankungen auf statistisch unabhängige Prozesse im Streuvolumen zurückgehen, läßt sich $g^{(2)}(t)$ mit Hilfe der Siegert-Relation in die der elektrischen

Feldstärke $g^{(1)}(t)$ umrechnen.

$$g^{(2)}(t) = \frac{\langle I(0) \cdot I(t) \rangle}{\langle |I|^2 \rangle} = 1 + \chi |g^{(1)}(t)|^2 \quad (1.41)$$

$$g^{(1)}(t) = \frac{\langle E'(0) \cdot E'(t) \rangle}{\langle |E'|^2 \rangle} \quad (1.42)$$

χ ist eine von den experimentellen Gegebenheiten abhängige Konstante. $t = i \cdot \tau$ ist der zeitliche Abstand zwischen den Meßpaaren. Beide Autokorrelationsfunktionen beschreiben dynamische Prozesse im System, im vorliegenden Fall die Diffusionsbewegung der Partikel, die auf die Brown'sche Molekularbewegung zurückgeht.

Ausgehend von Gleichung 1.20 kann für die Funktion $g^{(1)}(t)$ eine Herleitung geführt werden, die über die Berechnung von Zeitkonstanten eine Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Teilchen in der Lösung ermöglicht. Die Bewegung der Lösungsmittelmoleküle ist sehr schnell und kann mit den zur Verfügung stehenden *sampling*-Zeiten der dynamischen Lichtstreuung von $\tau > 10^{-7}$ s nicht erfaßt werden. Für die Autokorrelationsfunktion des gestreuten Feldes $g^{(1)}(t)$ folgt somit ein relativ einfacher Ausdruck, weil sich ein Großteil der Abhängigkeiten herauskürzt.

$$\begin{aligned} g^{(1)}(t) &= \frac{\langle E'(0) \cdot E'(t) \rangle}{\langle |E'|^2 \rangle} = \frac{F(q, t)}{S(q)} \cdot \exp(i\omega t) \\ &= \frac{\frac{1}{N} \sum_i \sum_j \left\langle \exp \left(i\vec{q}(\vec{R}_i(0) - \vec{R}_j(t)) \right) \right\rangle}{\frac{1}{N} \sum_i \sum_j \left\langle \exp \left(i\vec{q}(\vec{R}_i(0) - \vec{R}_j(0)) \right) \right\rangle} \cdot \exp(i\omega t) \end{aligned} \quad (1.43)$$

Der Exponentialterm oszilliert mit ωt äußerst schnell und kann nicht korreliert werden. Er besitzt deshalb den Betrag eins. Zeitlich aufgelöst wird die Einhüllende der Funktion $g^{(1)}(t)$, die durch $F(q, t)/S(q)$ gegeben ist. $F(q, t)$ ist der dynamische Strukturfaktor. Für $t = 0$ folgt daraus der schon bekannte statische Strukturfaktor $S(q) = F(q, 0)$.

Der dynamische Strukturfaktor ist zunächst unbekannt. Für nicht wechselwirkende Teilchen kann aber eine einfache Lösung gefunden werden. Davon ausgehend, werden danach Näherungen einer Lösung des komplizierten Systems wechselwirkender Teilchen diskutiert. Für nicht wechselwirkende Teilchen fallen im Ausdruck für $F(q, t)$ alle Kreuzterme mit $i \neq j$ weg und es bleibt

$$F(q, t) = \left\langle \exp \left(i\vec{q}(\vec{R}(0) - \vec{R}(t)) \right) \right\rangle$$

Dieser Ausdruck beschreibt die Strukturveränderung des Systems, die durch die mittlere Verschiebung der einzelnen Teilchen in der Zeit t hervorgerufen wird. Für sich wechselwirkungsfrei bewegende Teilchen beschreibt das 2. Ficksche Gesetz die räumliche und zeitliche Verteilungsfunktion $P(\vec{r}, t)$ des Systems. Demzufolge muß der dynamische Strukturfaktor einer äquivalenten Differentialgleichung im reziproken Raum gehorchen. Mittels Fourier-Transformation und anschließender Integration kann $F(q, t)$ berechnet werden. Das 2. Ficksche Gesetz lautet:

$$\frac{\partial P(\vec{r}, t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 P(\vec{r}, t)}{\partial r^2}$$

Damit folgt mit Fourier-Transformation

$$\int d^3\vec{r} \exp(i\vec{q}\vec{r}) \frac{\partial P(\vec{r}, t)}{\partial t} = D_0 \int d^3\vec{r} \exp(i\vec{q}\vec{r}) \frac{\partial^2 P(\vec{r}, t)}{\partial r^2} \quad (1.44)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d^3\vec{r} \exp(i\vec{q}\vec{r}) P(\vec{r}, t) = -D_0 q^2 \int d^3\vec{r} \exp(i\vec{q}\vec{r}) P(\vec{r}, t) \quad (1.45)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} F(q, t) = -D_0 q^2 F(q, t) \quad (1.46)$$

Mit den Integrationsgrenzen t_0 und $t_0 + t$ folgt

$$F(q, t_0 + t) = F(q, t_0) \cdot \exp(-D_0 q^2 t)$$

Somit ergibt sich für die Feldautokorrelationsfunktion $g^{(1)}(t)$ die einfach exponentiell abfallende Funktion

$$g^{(1)}(t) = \exp(-D_0 q^2 t)$$

Diese Gleichung enthält den freien Translations-Diffusionskoeffizienten D_0 der Teilchen im Grenzfall unendlicher Verdünnung [37]. Er beschreibt die ungestörte Diffusion der Teilchen durch eine Flüssigkeit. Nach der Stokes-Einstein-Beziehung

$$D_0 = \frac{k_B \cdot T}{f_0} \quad , \quad f_0 = 6 \cdot \pi \eta R_h \quad (1.47)$$

die für harte Kugeln in einem Medium der Viskosität η bei der Temperatur T gilt, kann somit der hydrodynamischen Radius R_h bestimmt werden. k_B ist dabei die Boltzmann-Konstante.

Treten statische und dynamische Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auf, beobachtet man Abweichungen von diesem exponentiellen Verhalten. Die Berücksichtigung einer räumlichen und zeitlichen Verteilungsfunktion ist mit der Smoluchowski-Gleichung gegeben.

$$\frac{\partial P(\vec{r}, t)}{\partial t} = D_0 \vec{\nabla} \left(\vec{\nabla} P(\vec{r}, t) + P(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \frac{V}{k_B T} \right)$$

Bei Wegfall der Wechselwirkung ($V=0$) erhält man wieder das 2. Ficksche Gesetz. Allerdings ist es bis jetzt noch nicht gelungen, eine geschlossene Lösung für die im Fall für vorhandene Wechselwirkungen gültige Funktion $g^{(1)}(t)$ zu finden. Mit der Methode der Kumulantenentwicklung ist man in der Lage, die wichtigsten Abhängigkeiten, die mit der Lichtstreuung zu erfassen sind, herzuleiten.

1.4.2 Kumulantenentwicklung

Für ein monodisperses, wechselwirkungsfreies System kugelförmiger Teilchen hat $g^{(1)}(t)$, wie bereits gezeigt, die Form einer einfach abfallenden Exponentialfunktion. Hat man ein System nichtsphärischer, polydisperser oder untereinander wechselwirkender Teilchen vorliegen, dann wird nicht jedes Teilchen durch denselben Term $\Gamma = D_0 q^2$ in der Exponentialfunktion beschrieben werden. Tatsächlich liegt dann eine Verteilung $G(\Gamma)$ von Γ -Werten vor [38],

$$g^{(1)}(t) = \int G(\Gamma) \exp(-\Gamma t) d\Gamma \quad , \quad \int G(\Gamma) d\Gamma = 1$$

Über die Momente einer Verteilungsfunktion erhält man wertvolle Aussagen über deren Mittelwert und Form. Das n -te Moment lautet formal

$$\mu_n(\Gamma) = \int \Gamma^n G(\Gamma) d\Gamma = \left(\frac{d^n}{d(-t)^n} g^{(1)}(t) \right)_{-t=0}$$

Im Fall der wechselwirkungsfreien Bewegung monodisperser harter Kugeln ergibt die Funktion $\ln g^{(1)}(t)$ eine mit dem Anstieg $-\Gamma$ abfallende Gerade. Treten Wechselwirkungen oder Teilchengrößenverteilungen auf, so wird diese Funktion von der Geraden abweichen. Dieses Abweichen kann man mathematisch durch eine Taylorreihenentwicklung der Funktion $\ln g^{(1)}(t)$ nach Potenzen von $(-t)$ beschreiben. Die Entwicklungskoeffizienten dieser Taylorreihe $K_n(\Gamma)$ nennt man die Kumulanten der Funktion $\ln g^{(1)}(t)$. Es gilt somit für die Kumulantenentwicklung

$$\ln g^{(1)}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} K_n \frac{(-t)^n}{n!}$$

Für den n -ten Kumulant gilt somit

$$K_n(\Gamma) = \left(\frac{d^n}{d(-t)^n} g^{(1)}(t) \right)_{-t=0}$$

Die Kumulanten stehen mit den Momenten der Verteilungsfunktion in Beziehung. Sie beschreiben z.B. den Mittelwert

$$K_1 = \langle \Gamma \rangle = \int \Gamma G(\Gamma) d\Gamma \quad (1.48)$$

die Breite

$$K_2 = \langle (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^2 \rangle = \langle \Gamma^2 \rangle - \langle \Gamma \rangle^2$$

und die Schiefeit der Verteilung

$$K_3 = \langle \Gamma^3 \rangle - 2\langle \Gamma \rangle^2 \langle \Gamma \rangle + \langle \Gamma \rangle^3$$

Nach Gleichung 1.41 gilt dann in der Praxis, da aufgrund experimenteller Gegebenheiten der Idealwert $\ln g^{(1)}(0) = 0$ nicht erreicht wird

$$\ln \sqrt{g^{(2)}(t)} - 1 = \ln \sqrt{\chi} - K_1 \cdot t + K_2 \cdot \frac{t^2}{2!} - K_3 \cdot \frac{t^3}{3!} + \dots$$

Der aus dem Achsenabschnitt bestimmte Wert für χ ist, wie später noch erläutert wird, ein Gütekriterium der Autokorrelationsfunktion. Der normalisierte zweite Kumulant K_2/K_1^2 wird häufig auch als Qualitätsfaktor oder Polydispersitätsindex bezeichnet [36]. Wie bereits erwähnt, existiert weder für polydisperse kugelförmige Teilchen noch für nichtsphärische Teilchen eine Theorie, die es erlauben würde, den Einfluß der Wechselwirkung auf den Diffusionskoeffizienten explizit zu berechnen. Die zur Zeit am besten geeignete Theorie stammt von Pusey und Tough [39], die den ersten Kumulant K_1 für untereinander wechselwirkende, monodisperse kugelförmige Teilchen berechneten. Entsprechend der

Gleichung 1.48 beschreibt er bis auf den Faktor q^2 den mittleren scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} .

$$D_{\text{app}} = \frac{K_1}{q^2} = \frac{D_0}{S(q)} (1 + j \cdot (\delta_o + \delta_d + \delta_a + \delta_s))$$

Die vier Funktionen δ_i beinhalten Näherungen aus der statistischen Physik. Vereinfacht kann man auch schreiben [40]

$$D_{\text{app}} = D_0 \frac{H(q)}{S(q)} \quad (1.49)$$

wobei $H(q)$ den Anteil der hydrodynamischen Wechselwirkungen (z.B. Reibung und Strömungsfelder) bezeichnet. Weiter sind folgende Grenzwerte für den kollektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_c = \lim_{q \rightarrow 0} D_{\text{app}} = \frac{H(0)}{S(0)}$$

und für den Selbstdiffusionskoeffizienten

$$D_s = \lim_{q \rightarrow \infty} D_{\text{app}}$$

zu beachten. Daraus folgt, daß man mit kleinen q -Werten die kollektive Teilchenbewegung beobachtet, während man mit großen q -Werten die Bewegung eines Einzelteilchens verfolgt. Mit der dynamischen Lichtstreuung bestimmt man gewöhnlich den kollektiven Diffusionskoeffizienten D_c und nur bei extrem großen Teilchendimensionen mit einer größeren mittleren Ausdehnung als die Wellenlänge des verwendeten Lichtes kann der Selbstdiffusionskoeffizient gemessen werden. Für sehr kleine Teilchenkonzentrationen gilt

$$\lim_{c \rightarrow 0} D_{\text{app}} = D_0 = D_c = D_s$$

weil dann die kollektive Bewegung durch die Einzelbewegung bestimmt wird.

1.5 Kleinwinkelneutronenstreuung

Die Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS = *small-angle neutron scattering*) gestattet die Erweiterung des q -Vektors hin zu größeren Werten und damit die bessere Auflösung kleinerer Strukturen. Die Kernwechselwirkung, die zur Streuung der Neutronen führt, ist extrem kurzreichweitig und in ihren Ursachen weitgehend ungeklärt. Diese Wechselwirkungen laufen auf einer Längenskala ab, die in der Größe von Atomkernen, also ca. 10^{-15}m , liegt. Die Wellenlänge der in diesen Experiment verwendeten kalten Neutronen beträgt einige Ångström und ist somit zehntausend mal größer als die Wechselwirkungslänge. Die Wechselwirkung eines Neutrons mit einem einzelnen Kern kann demnach als Punktwechselwirkung angesehen werden. Deshalb enthält die an einem Ensemble von Kernen gestreute Neutronenwelle keine Informationen über die räumliche Struktur der Kerne selbst, sondern nur über deren Anordnung. Während also das räumliche Auflösungsvermögen gegenüber der Lichtstreuung deutlich verbessert ist, stellt die Möglichkeit, den

Kontrast, also den Unterschied der Streukraft zwischen Partikel und Lösungsmittelkontinuum, durch deren Isotopenzusammensetzung zu beeinflussen, einen weiteren Vorteil dar. Ist in der Lichtstreuung das Brechungsindexinkrement für den Kontrast verantwortlich, so ist es in der Neutronenstreuung die Streulänge b , die für unterschiedliche Isotope unsystematisch variierende Werte zwischen $-6 \cdot 10^{-15}$ bis $+25 \cdot 10^{-15}$ m annimmt (vgl. Tabelle 1.1). Dies sind, wie oben erwähnt, Längen in der Größenordnung von Kerndurchmessern.

Die Streuung von Neutronen setzt sich aus zwei unterschiedliche Arten zusammen. Erstens die kohärente, uns interessierende Streuung und zweitens die inkohärente nicht interferenzfähige, die gleichmäßig in alle Raumrichtungen streut und sich im Experiment durch einen Untergrundbeitrag äußert, der entsprechend berücksichtigt werden muß [41].

Tabelle 1.1: Kohärente Streulängen b und Anteil am Gesamtvorkommen des Elements p einiger Isotope.

Isotop	$b [10^{-15} \text{m}]$	$p [\%]$
^1H	-3.7406	99.985
^2H	+6.671	0.015
^{12}C	+6.6511	98.9
^{14}N	+9.37	99.63
^{16}O	+5.803	99.762
^{79}Br	+6.80	50.69
^{81}Br	+6.79	49.31
Br	+6.795	

1.5.1 Korrelationen

Zur Streuintensität tragen sowohl die gelösten Teilchen als auch das Lösungsmittel bei. Interessant ist aber nur der Streubeitrag zum Beispiel der Mizellen. Es ist deshalb notwendig, die Streulängenanteile des Lösungsmittels und der makromolekularen Teilchen getrennt zu behandeln. Dazu unterteilt man zunächst das Streuvolumen in kleine Volumina v , die jetzt aber nur je eine der N_M Mizellen sowie eine große Anzahl an Lösungsmittelmolekülen enthalten. N_i ist die Gesamtzahl der Kerne in der Subzelle. Die Streuung wird dann durch den kohärenten, differentiellen Streuquerschnitt pro Einheitsvolumen beschrieben. Diese Größe entspricht dem Rayleigh-Verhältnis der Lichtstreuung.

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_v = \frac{1}{V} \left\langle \left| \sum_{i=1}^{N_M} \sum_{j=1}^{N_i} b_{ij} \exp(i\vec{q}\vec{r}_{ij}) \right|^2 \right\rangle$$

Aufgrund der kleinen Neutronenwellenlänge, ist bei der Streuung an größeren Teilchen auch ein Phasenfaktor zu berücksichtigen, da an unterschiedlichen Segmenten (eine Ansammlung von Kernen) in einem Teilchen gestreute Wellen eine feste Phasenbeziehung

zueinander haben. Ordnet man jedem Teilchen einen Schwerpunktsvektor \vec{R}_i und ausgehend davon jedem Streusegment einen Relativvektor \vec{x}_j zu, so folgt

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_v = \frac{1}{V} \left\langle \left| \sum_{i=1}^{N_M} \exp(i\vec{q}\vec{R}_i) \sum_{j=1}^{N_{is}} b_{ij} \exp(i\vec{q}\vec{x}_j) \right|^2 \right\rangle$$

N_{is} bezeichnet die Zahl der Streusegmente der Teilchensorte i . Die zweite Summe nennt man die Formfunktion $F_i(\vec{q})$. Im allgemeinen kann man ein Teilchen nicht in klar voneinander getrennte Streusegmente aufteilen, so daß man zu einer kontinuierlichen Formulierung für die Formfunktion übergeht. Man definiert die mikroskopische Streulängendichte $s_i(\vec{r})$ des i -ten Teilvolumens, und es folgt [22, 23]

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_v = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^{N_M} \sum_{i'=1}^{N_M} F_{i'}^*(\vec{q}) F_i(\vec{q}) \exp \left[i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_{i'}) \right] \right\rangle \quad (1.50)$$

mit

$$F_i(\vec{q}) = \int_v d^3\vec{r} s_i(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) \quad , \quad s_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_i} b_{ij} \delta(\vec{r} - \vec{x}_j) \quad (1.51)$$

Die Streulängendichte des Teilvolumens setzt sich aus der Streulängendichte des i -ten Teilchens s_{ti} und der Lösungsmittelmoleküle s_0 zusammen. Das ermöglicht die Aufspaltung des Integrals in Gleichung 1.51 in einen Beitrag vom Volumen V_M der Mizelle und einen Beitrag vom Restvolumen $v - V_M$.

$$\begin{aligned} \int_v d^3\vec{r} s_i(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) &= \int_{V_M} d^3\vec{r} s_{ti}(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) + \int_{v-V_M} d^3\vec{r} s_0(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) \\ &= \int_{V_M} d^3\vec{r} (s_{ti}(\vec{r}) - s_0(\vec{r})) \exp(i\vec{q}\vec{r}) + \int_v d^3\vec{r} s_0(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) \quad (1.52) \\ &= \int_{V_M} d^3\vec{r} (s_{ti}(\vec{r}) - s_0(\vec{r})) \exp(i\vec{q}\vec{r}) + s_0 \delta(\vec{q}) \end{aligned}$$

Der letzte Summand liefert nur einen Beitrag an der Stelle $\vec{q} = 0$. Die Differenz $s_{ti} - s_0$ bzw. das Quadrat davon wird als Kontrast bezeichnet. Wie bereits erwähnt, besitzen H_2O und D_2O unterschiedliche Vorzeichen in der Streulänge. Das erlaubt, durch Mischen von H_2O mit D_2O die Streulängendichte des Lösungsmittels zu variieren und so den Kontrast zwischen Mizellen und Lösungsmittel zu verändern. Dieses Verfahren wird als Kontrastvariation bezeichnet.

Bis jetzt ist die Herleitung allgemein gültig. Die spitzen Klammern stellen einen Ensemble-Mittelwert dar und es wird über alle räumlichen und zeitlichen Positionen und Orientierungen der Teilchen sowie über deren Polydispersität gemittelt. Gleichung 1.50 kann vereinfacht werden, indem man die Summe in einen inter- und in einen intrapartikulären Anteil aufteilt. Mit der Annahme, daß die Größe und Form der Teilchen nicht von ihren

Positionen im Streuvolumen abhängen, folgt

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_v &= \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^{N_M} \sum_{i'=1}^{N_M} \left(F_{i'}^*(\vec{q}) F_i(\vec{q}) \exp \left[i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_{i'}) \right] \delta_{ii'} \right) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{i=1}^{N_M} \sum_{\substack{i'=1 \\ i' \neq i}}^{N_M} \left(F_{i'}^*(\vec{q}) F_i(\vec{q}) \exp \left[i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_{i'}) \right] \right) \right\rangle \\ \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_v &= \rho \left\langle |F(\vec{q})|^2 \right\rangle_Q + \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^{N_M} \sum_{\substack{i'=1 \\ i' \neq i}}^{N_M} \left(F_{i'}^*(\vec{q}) F_i(\vec{q}) \exp \left[i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_{i'}) \right] \right) \right\rangle \quad (1.53) \end{aligned}$$

$\rho = N_M/V$ ist die Teilchenzahldichte der Lösung. Der Index Q bezeichnet die noch auszuführende Orientierungs- und Polydispersitätsmittelung. Für schwach polydisperse Teilchen in verdünnter Lösung, kann angenommen werden, daß die Orientierungsmittelung unabhängig vom Ort der Teilchen erfolgen kann. Damit läßt sich der zweite Summand vereinfachen.

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_v = \rho \left\langle |F(\vec{q})|^2 \right\rangle_Q + \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^{N_M} \sum_{\substack{i'=1 \\ i' \neq i}}^{N_M} \exp \left[i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_{i'}) \right] \right\rangle \left| \langle F(\vec{q}) \rangle_Q \right|^2$$

Führt man einen reduzierten Strukturfaktor

$$N_M (S(\vec{q}) - 1) = \left\langle \sum_{i=1}^{N_M} \sum_{\substack{i'=1 \\ i' \neq i}}^{N_M} \exp \left[i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_{i'}) \right] \right\rangle$$

ein und ordnet um, so erhält man den einfachen Ausdruck

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_v = \rho \cdot P(\vec{q}) S'(\vec{q})$$

wobei der Formfaktor

$$P(\vec{q}) = \left\langle |F(\vec{q})|^2 \right\rangle_Q \quad (1.54)$$

verwendet wurde. Den scheinbaren Strukturfaktor kann man folgendermaßen schreiben

$$S'(\vec{q}) = 1 + \beta(\vec{q}) (S(\vec{q}) - 1) \quad , \quad \beta(\vec{q}) = \frac{|\langle F(\vec{q}) \rangle_Q|^2}{\left\langle |F(\vec{q})|^2 \right\rangle_Q} \quad (1.55)$$

Gleichung 1.55 nennt man Entkoppelungsapproximation [42]. Der scheinbare Strukturfaktor $S'(\vec{q})$ ermöglicht die Berücksichtigung einer möglichen Anisotropie von Streuteilchen. Die verwendeten Näherungen sind nur für kugelsymmetrische monodisperse Teilchen exakt. Dann gilt nämlich

$$\left\langle |F(\vec{q})|^2 \right\rangle_Q = |\langle F(\vec{q}) \rangle_Q|^2$$

und $S'(\vec{q})$ wird zu dem wahren Strukturfaktor $S(q)$. Die Entkoppelungsapproximation ist somit eine erste Näherung zur Beschreibung von Streukurven anisotroper Teilchen. Dadurch wird es ermöglicht, den Formfaktor beliebiger Teilchengeometrien exakt zu behandeln und bzgl. der Anisotropie modifizierte Strukturfaktoren kugelförmiger Teilchensysteme anzusetzen.

1.5.2 Der Formfaktor

Der Berechnung von Formfaktoren liegt immer eine Modellvorstellung über die zu untersuchende Spezies zugrunde, die die Form des Streukörpers und dessen innere Dichteverteilung der Streumassen festlegt. Die Berechnung sei am einfachsten Beispiel einer idealen homogenen Kugel gezeigt.

Unter Berücksichtigung der charakteristischen Funktion $\chi(\vec{r})$ des Streukörpers, gilt nach der Definition in Gleichung 1.52

$$F(\vec{q}) = (s_{ti} - s_0) \int_{V_M} \chi(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3\vec{r}$$

Habe $\chi(\vec{r})$ die Eigenschaft

$$\chi(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{für } \vec{r} \in V_M \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

so hat man nur die für den sphärischen Fall zu verwendende Fourier-Bessel-Transformation durchzuführen.

$$\begin{aligned} F(\vec{q}) &= (s_{ti} - s_0) \iiint_{V_M} e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3(\vec{r}) \\ F(q) &= (s_{ti} - s_0) \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{r=0}^R e^{iqr \cos \theta} r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr \end{aligned} \quad (1.56)$$

Nach Substitution mit $\cos \theta = u$ folgt:

$$\begin{aligned} F(q) &= (s_{ti} - s_0) \cdot 2\pi \int_{u=1}^{-1} \int_{r=0}^R e^{iqr u} r^2 (-du) dr \\ &= (s_{ti} - s_0) \cdot 2\pi \int_{r=0}^R r^2 dr \left(\frac{1}{iqr} \right) \left[e^{iqr u} \right]_{-1}^1 \\ &= (s_{ti} - s_0) \cdot 4\pi \int_{r=0}^R \frac{\sin(qr)}{(qr)} r^2 dr \\ &= (s_{ti} - s_0) \cdot V_M \cdot 3 \cdot \frac{j_1(qR)}{(qR)} \end{aligned} \quad (1.57)$$

j_1 ist die sphärische Bessel-Funktion erster Ordnung ($j_1(x) = (\sin x - x \cos x)/x^2$). Schließlich folgt

$$P(q) = \langle |F(q)|^2 \rangle = |\langle F(q) \rangle|^2 = ((s_{ti} - s_0) \cdot V_M)^2 \cdot 9 \cdot \left(\frac{j_1(qR)}{(qR)} \right)^2$$

Für einfache kugelförmige Mizellen genügt bereits das eben vorgestellte Modell. Sind bei mizellaren Systemen die hydrophilen und hydrophoben Anteile der Aggregate in ähnlicher Größenordnung, so spielen die Ausmaße z.B. der äußeren Schicht für die Streuung eine Rolle, und es muß ein Formfaktor für kugelförmige Kern-Schale-Teilchen verwendet werden. Wird der Formfaktor für homogene Kugeln von zwei Parametern (s_{ti} , R) vollständig beschrieben, so sind für Kern-Schale-Teilchen zwei zusätzliche Größen, nämlich die Streulängendichte der Schale s_s und deren Dicke r_s , notwendig [14].

Bei komplexeren Systemen reichen diese vier Parameter häufig noch nicht aus und man ist gezwungen, einen weiteren Parameter hinzuzufügen. Dieser kann die Polydispersität der Teilchen oder deren Anisotropie beschreiben. Für die Modellannahme anisotroper Teilchen, hat sich der Formfaktor monodisperser Rotationsellipsoide mit gleichmäßig dicker Schale bewährt [43, 44]. Er lautet

$$\begin{aligned} P(\vec{q}) &= \langle |F(\vec{q})|^2 \rangle_Q = \int_0^1 d\mu |F(\vec{q}, \mu)|^2, & |\langle F(\vec{q}, \mu) \rangle_Q|^2 &= \left| \int_0^1 d\mu F(\vec{q}, \mu) \right|^2 \\ F(\vec{q}, \mu) &= p^3 C_1 \phi(pR_1(\mu)q) + C_2 \phi(R_2(\mu)q), & \phi(x) &= 3 \cdot \frac{j_1(x)}{x} \\ R_1(\mu) &= a \sqrt{\mu^2 + \left(\frac{\zeta + p - 1}{p} \right)^2 (1 - \mu^2)}, & R_2(\mu) &= a \sqrt{\mu^2 + \zeta^2 (1 - \mu^2)} \\ C_1 &= (s_k - s_s) \frac{4\pi}{3} a^3 \left(\frac{\zeta + p - 1}{p} \right)^2, & C_2 &= (s_s - s_0) \frac{4\pi}{3} a^3 \zeta^2 \end{aligned} \quad (1.58)$$

Die Integration über die Variable μ beschreibt die Orientierungsmittelung. ζ bestimmt die Form der Ellipse. Für Werte $0 < \zeta < 1$ ergeben sich prolate, zigarrenähnliche Teilchen, für Werte $1 < \zeta$ oblate, diskusähnliche. s_k und s_s sind die Streulängendichten des Kerns und der Schale. Abbildung 1.3 stellt die weiteren Größen und die zugrunde liegende Teilchenform dar.

1.5.3 Der Strukturfaktor

Laut Gleichung 1.30 ist der Strukturfaktor

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp \left(-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i(t) - \vec{R}_j(t)) \right) \right\rangle$$

Dieser Ausdruck kann auf die sogenannte Paarverteilungsfunktion zurückgeführt werden [45, 46]. Gemäß Gleichung 1.29 ist die lokale Teilchenzahldichte $\rho(\vec{r})$ an der Stelle \vec{r} und

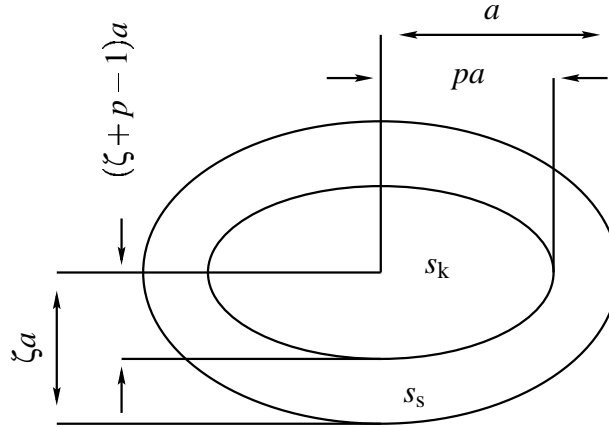


Abbildung 1.3: Die vier Halbachsen, die einen rotationssymmetrischen Kern-Schale-Ellipsoiden beschreiben, können unter der Voraussetzung gleichmäßiger Schalendicke auf die drei Größen Länge der Figurenachse a , Verhältnis der inneren zur äußeren Figurenachse p und die Elliptizität des gesamten Teilchens zurückgeführt werden.

ihre Fourier-Transformierte definiert als

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad , \quad \rho(\vec{q}) = \int \exp(i\vec{q}\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = \sum_{i=1}^N \exp(i\vec{q}\vec{R}_i)$$

wobei für homogene Systeme $\langle \rho(\vec{r}) \rangle = \rho$ gilt. $S(q)$ kann somit als Autokorrelationsfunktion betrachtet werden.

$$S(q) = \frac{1}{N} \langle \rho_{-\vec{q}} \rho_{\vec{q}} \rangle$$

Mittels folgender Umformungen wird der Zusammenhang mit der Paarverteilungsfunktion $g(r)$ hergestellt.

$$\begin{aligned} S(q) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp[i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)] \right\rangle \\ &= 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \exp[-i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)] \right\rangle \\ &= 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \iint \exp[i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')] \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{R}_j) d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \right\rangle \quad (1.59) \\ &= 1 + \frac{1}{N} \iint \exp[i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')] \rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \\ &= 1 + \rho \int \exp[i\vec{q}\vec{r}] g(r) d^3\vec{r} \quad , \quad g(r) = \rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') / N^2 \end{aligned}$$

Ist das System zusätzlich isotrop, dann ist $S(\vec{q})$ nur noch eine Funktion von \vec{q}

$$\begin{aligned} S(q) &= 1 + 2\pi\rho \int r^2 g(r) \int_{-1}^1 \exp(-iqr \cos \theta) d(\cos \theta) dr \\ &= 1 + 4\pi\rho \int r^2 g(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \end{aligned} \quad (1.60)$$

Da der bei Experimenten zugängliche Streuvektorbereich größer als null ist, kann man, ohne einen Fehler zu machen, den Term $(2\pi)^3 \rho \delta(\vec{q})$ abziehen, da dieser nur an der Stelle $\vec{q} = 0$ einen Beitrag leisten würde. Schließlich folgt nach der Grenzwertbildung $\lim_{q \rightarrow 0}$, das für den aus der statischen Lichtstreuung ermittelten Strukturfaktor wichtige Resultat

$$S(0) = 1 + 4\pi\rho \int r^2 (g(r) - 1) dr$$

Mit dieser Herleitung wurde gezeigt, daß die mittels statischer Lichtstreuung und Kleinwinkelneutronenstreuung ermittelten Strukturfaktoren gleichermaßen auf die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ zurückzuführen sind.

Die Paarverteilungsfunktion setzt sich selbst aus einem direkten und einem indirekten Anteil zusammen. Der indirekte Anteil entsteht durch die Wechselwirkung zweier Teilchen über ein oder mehrere andere Teilchen. In einem verdünnten realen Gas wechselwirken alle Teilchen nur direkt und es gilt der Spezialfall

$$g(r) = \exp[-\beta V(r)] \quad , \quad \beta = 1/(k_B T)$$

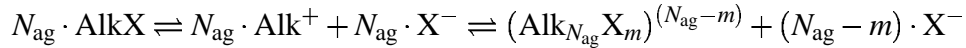
$V(r)$ ist das zwischen zwei Teilchen, die sich im Abstand r voneinander befinden, wirkende Potential.

Kapitel 2

Verwendete Modelle zur Dateninterpretation

2.1 Leitfähigkeitsmessungen

Nach Evans [47] bilden sich in wäßrigen mizellaren Lösungen einfacher kationischer Tenside folgende Gleichgewichte aus:



N_{ag} und m sind die Zahl der amphiphilen Rumpf- und hydrophilen Gegenionen einer Mizelle. Somit ist N_{ag} die Aggregationszahl einer Mizelle. Da bei Tensidlösungen sowohl die dissoziierten Tensidmonomere als auch die partiell dissoziierten Mizellen zur Leitfähigkeit beitragen, kann die spezifische Leitfähigkeit κ derartiger Lösungen mit folgender Gleichung beschrieben werden (immer vorausgesetzt, daß es sich bei der cmc um einen diskreten Punkt auf der Konzentrationsskala handelt):

$$\kappa = cmc \cdot (\lambda_{\text{X}^-} + \lambda_{\text{Alk}^+}) + \frac{c - cmc}{N_{\text{ag}}} \cdot \Lambda_{\text{M}} + \frac{(c - cmc)(N_{\text{ag}} - m)}{N_{\text{ag}}} \cdot \lambda_{\text{X}^-}$$

λ ist die Einzelionenleitfähigkeit und Λ_{M} die Äquivalentleitfähigkeit der Mizelle. Für die cmc gilt:

$$\kappa_{\text{cmc}} = cmc \cdot (\lambda_{\text{X}^-} + \lambda_{\text{Alk}^+})$$

Somit erhält man für die Steigungen s_1 und s_2 einer Auftragung von κ als Funktion der Konzentration c vor und nach der cmc

$$s_1 = \frac{\kappa_{\text{cmc}}}{cmc} = \lambda_{\text{X}^-} + \lambda_{\text{Alk}^+} \quad (2.1)$$

$$s_2 = \frac{\kappa - \kappa_{\text{cmc}}}{c - cmc} = \frac{1}{N_{\text{ag}}} \Lambda_{\text{M}} + \frac{(N_{\text{ag}} - m)}{N_{\text{ag}}} \cdot \lambda_{\text{X}^-} \quad (2.2)$$

Ausgehend vom Stokes'schen Ansatz, daß die Leitfähigkeit proportional dem Quadrat der Ladung und umgekehrt proportional zum Radius der jeweiligen Spezies ist, kann man unter Annahme kugelförmiger Teilchen folgenden Ausdruck ansetzen:

$$\frac{\Lambda_{\text{M}}}{\lambda_{\text{Alk}^+}} = \frac{(N_{\text{ag}} - m)^2}{N_{\text{ag}}^{1/3}}$$

Dabei wird angenommen, daß mit $R_M = (N_{ag} \cdot 3V_{Alk^+} / (4\pi))^{1/3}$ der Radius einer Mizelle und der Radius eines Rumpfteilchens Alk^+ mit $R_{Alk^+} = (3V_{Alk^+} / (4\pi))^{1/3}$ berechnet werden kann. Faßt man den Dissoziationsgrad der Mizelle als $\alpha = (N_{ag} - m) / N_{ag}$ auf, so kann man folgende quadratische Gleichung schreiben:

$$0 = \left(N_{ag}^{2/3} (s_1 - \lambda_{X^-}) \right) \cdot \alpha^2 + \lambda_{X^-} \cdot \alpha - s_2 \quad (2.3)$$

Somit kann der Dissoziationsgrad der Mizelle an der cmc bestimmt werden [48].

2.2 Statische Lichtstreuung

Die Bestimmung der molaren Masse und daraus der Aggregationszahl erfordert nach Gleichung 1.31 und 1.40 die Kenntnis des Strukturfaktors $S(q)$ bzw. der Virialkoeffizienten B_i . Diese Korrekturfaktoren sind bei geladenen wechselwirkenden kolloidalen Systemen nicht zu vernachlässigen. Eine Methode, die wahre Molmasse und den Dissoziationsgrad von Mizellen zu bestimmen, ist die von Anacker und Westwell [49].

In erster Näherung wird dabei davon ausgegangen, daß der Grad der Wechselwirkung geladener Teilchen von der Aggregationszahl N_{ag} , dem Dissoziationsgrad α der Mizelle und von der Ionenstärke der Lösung abhängt. Außerdem geht man davon aus, daß die monomeren dissoziierten Tensidmoleküle zur Ionenstärke und zur Lichtstreuung beitragen. Deshalb wird die Konzentrationsdifferenz $\Delta c = c - cmc$ und die Differenz der Rayleigh-Verhältnisse $\Delta \mathcal{R} = \mathcal{R} - \mathcal{R}_{cmc}$ eingeführt, da nur der Anteil der Streuung interessant ist, der auf Mizellen zurückzuführen ist. Von den ursprünglichen Gleichungen ausgehend, die für das Konzentrationsmaß Molalität angegeben wurden, werden auch Umformungen mit der Verwendung des Konzentrationsmaßes Molarität benützt [50].

$$\frac{K \cdot \Delta c}{\Delta \mathcal{R}} = A + B \cdot \Delta c \quad (2.4)$$

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 (\partial n / \partial c)^2 V^0 d}{N_A \lambda^4} \quad (2.5)$$

V^0 wird dabei als das Volumen der Lösung bezeichnet, das 1 kg Wasser enthält und d ist die Dichte dieser Lösung. n ist der Brechungsindex des Lösungsmittels und $(\partial n / \partial c)$ ist das Brechungsindexinkrement der Lösung, wobei wiederum das Konzentrationsmaß Molarität zu berücksichtigen ist. Die Parameter A und B sind folgendermaßen definiert

$$A = 4N_{ag} [(2N_{ag} - pf)^2 + pf^2]^{-1} \quad (2.6)$$

$$B = pA(2c_s)^{-1} [(1 + p)N_{ag}^{-1} - A] \quad (2.7)$$

Wie man sich leicht überzeugen kann, gilt $V^0 = 1 / (d - c \cdot M)$, wobei c die molare Tensidkonzentration und M die molare Masse des Tensids ist. p gibt die Anzahl der Ladungen der Mizelle an, c_s ist die molare Konzentration des zugegebenen Salzes und $f = (\partial n / \partial c_s) / (\partial n / \partial c)$.

Nach Gleichung 2.4 können aus dem Achsenabschnitt und der Anfangssteigung die Parameter A und B bestimmt werden. Damit ist die Berechnung von N_{ag} und mit $\alpha = p / N_{ag}$ des Dissoziationsgrades der Mizelle möglich.

2.3 Kleinwinkelneutronenstreuung

2.3.1 Guinier-Näherung

Nach Guinier [22] gilt für den Formfaktor (vgl. Gleichung 1.54) folgende Näherung

$$P(q) = ((s_M - s_0) \cdot V_M)^2 \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right)$$

R_g ist dabei der Trägheitsradius der streuenden Teilchen. Kann der Strukturfaktor vernachlässigt werden, so folgt für monodisperse Teilchen

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_v &= \rho ((s_M - s_0) \cdot V_M)^2 \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right) \\ &= c \cdot N_A \cdot N_{ag} \cdot (b_m - s_0 \cdot V_m)^2 \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

c ist die molare Konzentration an Mizellen, N_A ist die Avogadro-Konstante, b_m ist die Streulänge eines Tensidmonomeren, s_0 ist die Streulängendichte des Lösungsmittels, V_M ist das Volumen einer Mizelle und V_m ist das Volumen eines monomeren Tensidteilchens. Geht man davon aus, daß eine Verteilung an verschiedenen Größen von kugelförmigen Mizellen oder Teilchen vorliegt, kann man schreiben

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_v = J \cdot \sum_{N_{ag}=N_{ag}^0}^{\infty} c_{N_{ag}} \cdot N_{ag} \cdot \exp\left(-\frac{R_{g,N_{ag}}^2 q^2}{3}\right) \quad (2.9)$$

wobei $J = (b_m - s_0 \cdot V_m)^2 \cdot N_A$. Aus einer logarithmischen Auftragung kann im monodispersen Fall aus der Steigung leicht der Trägheitsradius der Mizellen bestimmt werden. Mit dem Zusammenhang $R_K^2 = 5/3 R_g^2$ kann daraus der Kugelradius R_K berechnet werden. Unter der Annahme von möglicher Polydispersität muß Gleichung 2.9 numerisch an die Meßdaten angepasst werden.

2.3.2 Kontrastvariation

Unter Verwendung der Guinier-Näherung ist man auch in der Lage, die Aggregationszahl von Mizellen abzuschätzen. Schreibt man für den monodispersen Fall Gleichung 2.8 in der vereinfachten Form

$$I(q) = I_0 \cdot \exp(-R_g^2 q^2 / 3) \quad (2.10)$$

$$I_0 = \rho \cdot V_M^2 \cdot (s_M - s_0)^2 \quad (2.11)$$

so erhält man aus der logarithmischen Auftragung den Achsenabschnitt I_0 , der folgendermaßen umgeformt werden kann:

$$\sqrt{I_0} = \sqrt{\rho \cdot V_M^2} \cdot s_M - \sqrt{\rho \cdot V_M^2} \cdot s_0 \quad (2.12)$$

Mit einer Auftragung $\sqrt{I_0} = f(s_0)$ erhält man für den Achsenabschnitt $l = \sqrt{\rho \cdot V_M^2} \cdot s_M$. Demnach ist aber

$$l^2 = \rho \cdot V_M^2 \cdot s_M^2 = \rho \cdot V_M^2 \cdot \left(\frac{N_{ag} \cdot b_m}{V_M} \right)^2$$

und mit $\rho = \rho_m / N_{ag}$ ergibt sich dann folgender Ausdruck mit der bekannten Teilchenzahldichte ρ_m an Tensidmonomeren.

$$N_{ag} = \frac{l^2}{\rho_m \cdot b_m^2}$$

Somit ist die Aggregationszahl mit einem Kontrastvariationsexperiment direkt zugänglich.

Eine weitere Möglichkeit der Bestimmung der Aggregationszahl folgt aus Gleichung 2.11 für $\lim_{q \rightarrow 0}$. Denn daraus kann auch folgender Zusammenhang hergeleitet werden

$$N_{ag} = \frac{I(q=0)}{c \cdot N_A \cdot (b_m - s_0 \cdot V_m)^2}$$

Hier ist c die molare Konzentration, b_m die Streulänge und V_m wieder das Volumen von Tensidmonomeren.

Kapitel 3

Experimenteller Teil

3.1 Apparatives

3.1.1 Reinigungsapparatur

Die Qualität von Lichtstreuemessungen hängt zum großen Teil von der Reinheit der zur Herstellung der Probelösungen benötigten Glasgeräte und vor allem von der Reinheit der verwendeten Lichtstreuküvetten ab. Unter Reinheit ist in diesem Zusammenhang das Nichtvorhandensein von Polymeren, Staubteilchen und Fremdpartikeln aller Art zu verstehen, die - zum Teil für das menschliche Auge unsichtbar - starke Lichtstreuung hervorrufen und somit Meßergebnisse verfälschen. Zu diesem Zweck wurde in Zusammenarbeit mit der Firma QVF Labortechnik GmbH eine Apparatur zur staubfreien Reinigung von Kleinglasgeräten weiterentwickelt. In der Apparatur wird Aceton in einem Rundkolben verdampft und an einem Kühlfinger kondensiert. Das abtropfende reine Kondensat füllt ein gebogenes Steigrohr und wird durch den sich aufbauenden Dampfdruck nach oben durch die Spritzdüsen gedrückt. Die darüber gestülpten Glasgeräte werden somit gespült. Mit dem vom Tropfrand des über dem Reinigungsteil angebrachten Intensivkühlers tropfenden Kondensat werden die Geräte von außen gereinigt. Der Kühler ist nach oben mit einem Bogenstück mit Frittenboden gegen Kontamination durch Staub abgedichtet. Über das Rücklaufrohr wird die Spülflüssigkeit dem Rundkolben wieder zugeführt. Wird der Heizpilz vom Rundkolben entfernt, können die gereinigten Geräte in staubfreier Atmosphäre bis zur Verwendung trocknen.

3.1.2 Differentialrefraktometer

Die Bestimmung des spezifischen Brechungsindexinkrements ($\partial n / \partial c$) erfolgte mit einem Differentialrefraktometer DR-1 der Firma ALV. Die Richtigkeit des ($\partial n / \partial c$) - Wertes ist Voraussetzung für verlässliche Resultate in der statischen Lichtstreuung. Deshalb müssen folgende Bedingungen erfüllt werden:

- die Wellenlänge des verwendeten Lichtes muß der Wellenlänge bei der statischen Lichtstreuung entsprechen,

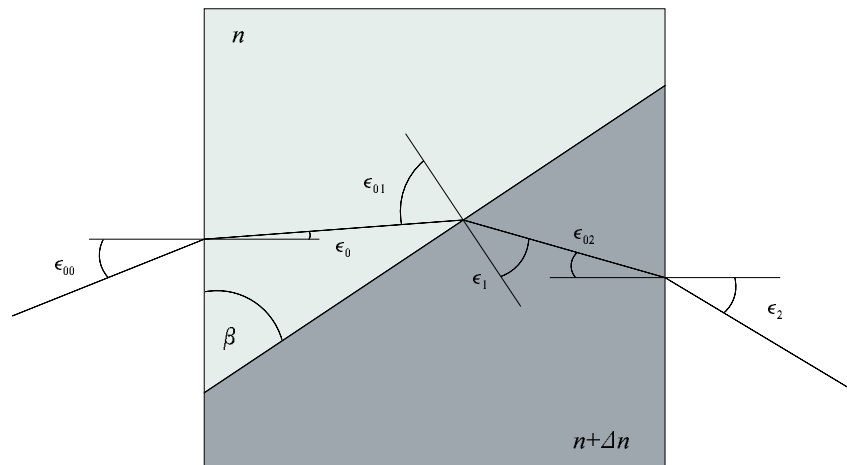


Abbildung 3.1: Optischer Pfad eines Lichtstrahls der auf eine Refraktometerzelle trifft.

- aufgrund der geringen Konzentrationsunterschiede der untersuchten Lösungen und den damit verbundenen niedrigen Brechungsindexunterschieden ist eine hohe Auflösung des Gerätes erforderlich, die mit einem Abbé Refraktometer nicht erreicht wird,
- eine gute Thermostatisierung der Meßzelle muß gewährleistet sein, damit über einen längeren Zeitraum konstante Meßbedingungen vorherrschen.

Das verwendete Gerät erfüllt diese Anforderungen. Als Lichtquelle dient ein HeNe-Laser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$, $p = 4 \text{ mW}$). Über zwei Umlenkspiegel wird der Lichtstrahl durch ein sogenanntes Pinhole auf eine Refraktometerzelle gerichtet, die aus zwei prismatischen Kammern besteht. Jede Kammer erfordert ein Probenvolumen von ca. 2 ml. Während eine Kammer das Lösungsmittel enthält, wird die zweite Kammer mit einer Probenlösung befüllt. Unterschiedliche Brechungsindizes der Kammerinhalte führen zu einer Brechung des Lichtstrahls, dessen horizontaler Strahlversatz, nachdem eine Linse passiert wurde, mit einer positionsempfindlichen Lateraldiode detektiert wird. Die Ortsauflösung des Detektors ist besser als $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ bei einer Gesamtbreite von 12 mm. Bei Verwendung der Standardrefraktometerzelle mit einem Prismawinkel von $\beta = 69.4^\circ$ ist somit eine Auflösungsgrenze von $\leq 2 \cdot 10^{-6} \text{ RIU}$ (refractive index units = Brechungsindexeinheiten) und ein maximaler Meßbereich von $\leq \pm 0.013 \text{ RIU}$ erreichbar. Die Konstruktion auf einer stabilen Basisplatte aus Aluminium und die Einhausung aller optischen Komponenten gewährleisten eine langfristig konstante Justierung. Eine gute Thermostatisierung wird mit einem massiven Zellblock erreicht. Die Zelltemperatur wird mit einem Pt-100 Fühler über den zugehörigen Signalwandler registriert.

Die Berechnung des Brechungsindexunterschieds Δn aus dem Strahlversatz Δx erfolgt mit Hilfe des Brechungsgesetzes nach Snellius und den Abbildungsvorschriften der geometrischen Optik. Der Brechungswinkel ϵ_2 eines Lichtstrahles nach verlassen der Refraktometerzelle, die einen Brechungsindex n im ersten Prisma und einen Brechungsindex $n + \Delta n$ im zweiten Prisma besitzt, wird, wie aus Abbildung 3.1 hervorgeht, bei senkrechter Ein-

strahlung in die Zelle ($\epsilon_{00} = 0$) mit

$$\sin \epsilon_2 = \frac{n + \Delta n}{n_0} \sin \left(\beta - \arcsin \left(\frac{n}{n + \Delta n} \sin \beta \right) \right) \quad (3.1)$$

berechnet. Der Brechungsindex der umgebenden Luft wird mit n_0 bezeichnet. Aus Abbildung 3.2 folgt der Zusammenhang zwischen Strahlversatz Δx und dem Brechungswinkel ϵ_2 bei Strahlaustritt

$$\Delta x = (2f - \delta) \tan \epsilon_2 \approx (2f - \delta) \sin \epsilon_2 \quad (3.2)$$

f ist dabei die Brennweite der Linse. Durch Kombination der Gleichungen 3.1 und 3.2 erhält man

$$\Delta x = (2f - \delta) \frac{n + \Delta n}{n_0} \sin \left(\beta - \arcsin \left(\frac{n}{n + \Delta n} \sin \beta \right) \right) \quad (3.3)$$

Da mit gemessenem Δx alle erforderlichen Größen bekannt sind, kann Δn berechnet werden. Das zum Gerät gehörende Steuer- und Auswerteprogramm liefert neben den einge-

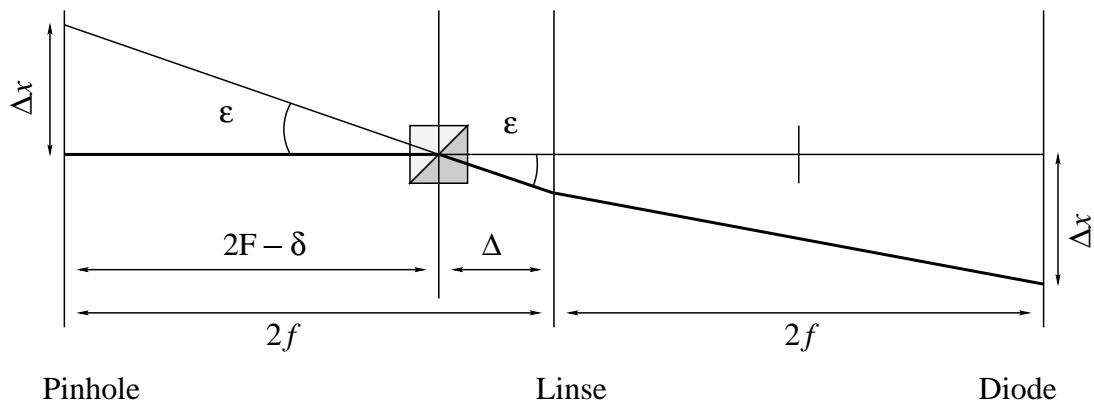


Abbildung 3.2: Strahlverlauf und Abbildung von Δx .

gebenen Konzentrationswerten, die Δn -Werte als Mittelwert der über einen vorgegebenen Zeitraum kontinuierlich gemessenen Einzelwerte, den zugehörigen Differenzenquotienten $\Delta n / \Delta c$, die Temperatur und die Abweichung in Prozent von der verwendeten Ausgleichsfunktion als Datei im Format von Excel 4.0.

3.1.3 Goniometer

Die in dieser Arbeit vorgestellten Lichtstreudaten wurden mit dem Kompaktgoniometersystem KGS-2 der Firma ALV gemessen. Dieses Gerät ermöglicht die Durchführung von sowohl dynamischen als auch statischen Lichtstreuexperimenten. Es ist aus einem geschlossenen Aluminiumgehäuse auf einer stabilen Grundplatte aufgebaut, das die einzelnen Baugruppen vor äußeren Einflüssen schützt. Abbildung 3.3 zeigt den schematischen Aufbau des Goniometers und des Drehtisches mit Zellblock.

Als Lichtquelle dient ein 22 mW HeNe-Laser mit vertikaler Polarisierung, zylindrischem

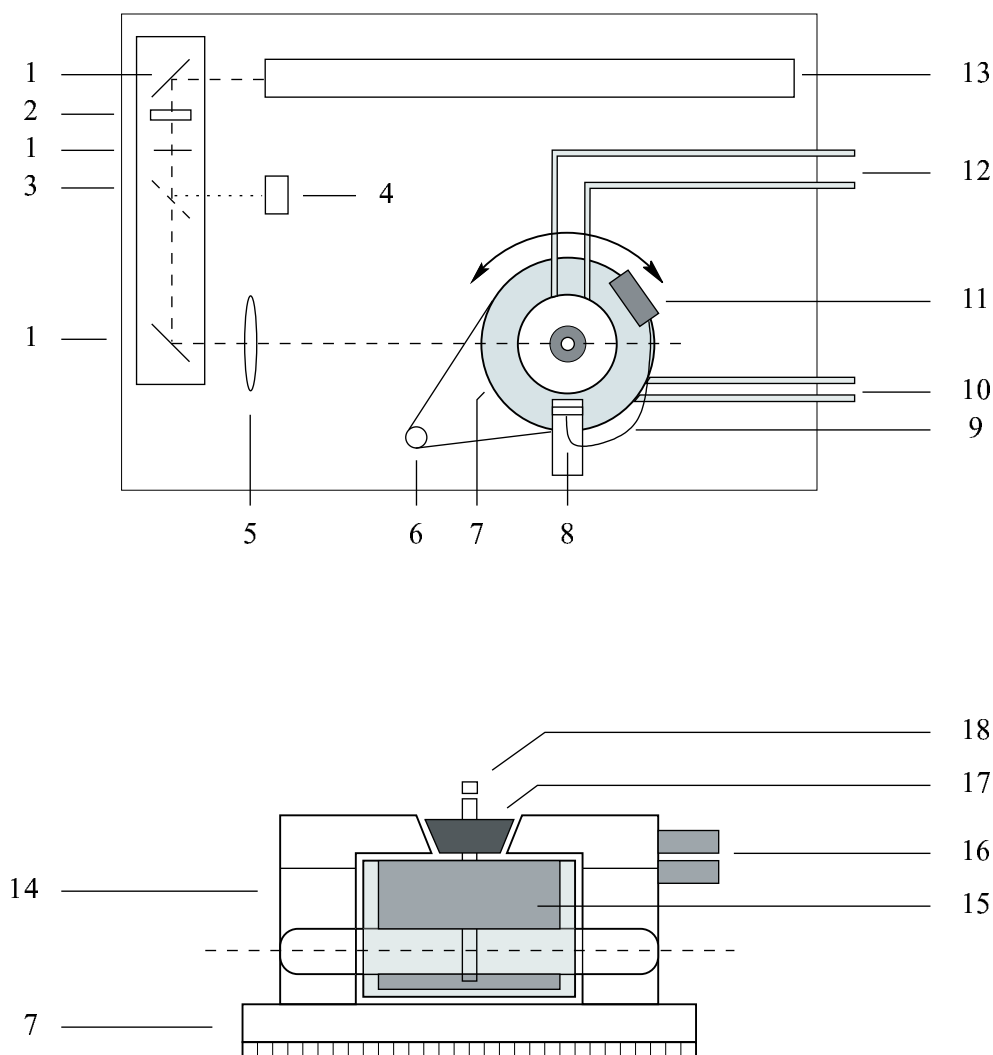


Abbildung 3.3: Goniometer und Drehtisch mit Zellblock. 1: Umlenkspiegel, 2: Strahlabschwächer, 3: Strahlteiler, 4: Monitordiode, 5: Linse, 6: Schrittmotor, 7: Drehtisch, 8: Detektionsoptik mit Fasereinkopplung, 9: Single-Mode-Faser, 10: Thermostatisierung Drehtisch, 11: Detektor, APD, 12: Thermostatisierung Zelle, 13: HeNe-Laser, 14: Zellmantel, 15: Wärmetauscher, 16: Thermostatenanschluß, 17: Kegelförmiger Küvettenhalter, 18: Quarzglasküvette

Strahlquerschnitt (TEM_{00}) und einer Wellenlänge von $\lambda=632.8$ nm. Die Strahlumlenkung erfolgt mit Laserspiegeln, die mit orthogonal und koplanar verstellbaren Justierhaltern eingestellt werden. Nach dem ersten Umlenkspiegel ist ein mit einem Stellmotor betriebener Strahlabschwächer platziert. Nach einem weiteren Umlenkspiegel wird ein Teil des Strahls mit einem Strahlteiler auf eine Photodiode gelenkt, die als Monitor zur Normierung und Überwachung der Stabilität des Laserstrahls dient. Der Primärstrahl wird nach einer weiteren Umlenkung durch eine aberrationsminimierte, achromatische Linse hin-

durch auf das Index-Matching-Badgefäß gerichtet. Die Linse erzeugt einen für Küvetten mit 10 mm Außendurchmesser optimierten Strahldurchmesser.

Das Badgefäß besitzt einen präzisen zylindrisch polierten Querschnitt mit planparallelen, antireflexionsbeschichteten Strahlein- und Strahlaustrittsfenster. Es ist auf einer keramischen, planaren Bodenplatte justiert und von einem Zellgehäuse aus Teflon umgeben, das auf einem Zentralstand mit Präzisionsdrehtisch aufgebaut ist. Der Drehtisch wird über einen Schrittmotor und Zahnriemen angetrieben. In das Badgefäß taucht der Wärmetauscher aus rostfreiem Stahl, der den Küvettenhalter für zylindrische Glasküvetten aufnimmt. Als Badflüssigkeit wurde Toluol verwendet. Die Küvetten sind aus Quarzglas Suprasil (Hellma), zylindrisch poliert und besitzen einen Außendurchmesser von 10 mm. Zusätzlich wird der Drehtisch, wie das Bad, über einen externen Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten. Über einen Pt-100 Temperaturfühler wird die Badtemperatur kontinuierlich überwacht. Wird bei Temperaturen ungleich 25°C gemessen, ist darauf zu achten, daß der Drehtisch auf Umgebungstemperatur thermostatisiert und nur der Wärmetauscher im Bad auf die erwünschte Temperatur eingestellt wird.

Das faseroptische Detektionssystem mit Gradientenindex-Linse kann mit dem Drehtisch von 15-150° senkrecht zur Strahlachse in der Horizontalen um die vertikale Küvettenachse bewegt werden. Über die Lichtleitfaser wird das detektierte Streulicht in eine aktiv gequenchte Diodeneinheit (APD = avalanche photon detector) mit einer Quanteneffizienz $QE_{632.8\text{nm}} \geq 70\%$ eingekoppelt. Die Detektorzählrate ist bei reinem Toluol $\geq 35 \text{ kHz}$ ($\theta = 90^\circ$). Die Detektorstellung wird aus der Anzahl der Motorschritte des Antriebs errechnet. Nach Einschalten des Gerätes fährt der Detektor auf 30° und die Detektorstellung wird mit der Winkelinformation abgeglichen. Über einen Meßsignalwandler werden Winkel, Temperatur und Signal der Monitordiode und des Detektors an die serielle Schnittstelle des angeschlossenen Rechners bzw. an die dort installierte Korrelatorkarte übermittelt. Die Küvetten werden mit einem kegelförmigen Halter aus schwarzem Teflon in das Bad eingesetzt und mit einer Stellschraube fixiert. Um störende Schwingungen und Vibrationen, die sich auf die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung negativ auswirken, zu vermeiden, wurde das Goniometer auf einen Wägetisch hoher Masse gestellt. Der Tisch wiederum wurde auf Gummi-Kork-Dämpfer gelagert.

Um Schwankungen in der Spannungsversorgung und damit in der Laserleistung sowie eventuellen Stromausfällen während des Meßvorganges entgegenzuwirken, wurde zusätzlich eine USV-Anlage dem Meßrechner und den Meßgeräten vorgeschaltet.

3.1.4 Korrelator

Die Datenerfassung der Lichtstreuexperimente erfolgt mit einem *multiple τ* Echtzeit Korrelator ALV-5000/E/WIN, der als lange ISA-Bus-Karte im Meßrechner installiert ist. Aus den Eingangssignalen der Monitordiode und der APD werden damit simultan die zeitlich gemittelten Intensitäten sowie die Intensitätsautokorrelationsfunktion berechnet. Die grundlegenden Operationen eines linearen Korrelators sind:

- Zählen von Photonenpulsen über *sampling time* Intervalle der Weite τ . Als *sampling time* Intervall wird dabei das Zeitfenster des Korrelators bezeichnet in dem

Photonen registriert werden. Beim verwendeten Typ beträgt die kürzeste *sampling time* 200 ns.

- Speicherung der Anzahl $n(t_i^{(1)})$ der vor der Zeit $t_i^{(1)} = i \cdot \tau$ registrierten Pulse im Register des i -ten Korrelatorkanals, wobei $t_i^{(1)}$ als *lag time* bezeichnet wird.
- Bildung der Produkte $p_{ij} = n(t_1^{(1)}) \cdot n(t_i^{(1)})$, wobei $i=1 \dots k$ und k die maximale Anzahl an Korrelatorkanälen ist. $j = 1 \dots \infty$ und gibt an, um das wievielte Produkt im i -ten Korrelatorkanal es sich während der Messung handelt.
- Berechnung der i Summen $\sum_{j=1}^{\infty} p_{ij}$.

Der *lag time*-Bereich des hier beschriebenen linearen Korrelators ist durch die Anzahl der Kanäle begrenzt. Um einen *lag time*-Bereich von zum Beispiel 1 ms abzudecken, wären 5000 Kanäle erforderlich, was nicht realisierbar ist.

Das Problem kann mit der Einführung eines *multiple τ* Korrelators behoben werden. Dabei wird die *sampling time* nicht mehr konstant gehalten, sondern mit steigender *lag time* vergrößert. Nimmt man eine *sampling time* $\tau^{(2)} = 2 \cdot \tau$ an, so berechnet sich die Anzahl $n(t_1^{(2)})$ der im *sampling time* Intervall $2 \cdot \tau$ gezählten Pulse mit:

$$n(t_1^{(2)}) = n(t_1^{(1)}) + n(t_2^{(1)})$$

Für den i -ten Kanal gilt dann:

$$n(t_i^{(2)}) = n(t_i^{(1)}) + n(t_{i+1}^{(1)})$$

Bildet man das Produkt

$$n(t_1^{(2)}) \cdot n(t_i^{(2)})$$

so sind darin vier möglichen Produkte der Summanden auf den rechten Seiten der Gleichungen implizit enthalten. Das hat aber den Vorteil, daß anstelle je eines Korrelatorkanals für jede *lag time* $t_i^{(1)}$ und $t_i^{(2)}$ nur noch ein Kanal für beide notwendig ist und anstelle von vier Multiplikationen nur noch eine notwendig ist.

Der eingesetzte *multiple τ* Korrelator verwendet 288 Kanäle, die in 35 *sampling time* Blöcken zusammengefasst sind und einen *sampling time* Bereich von 200 ns bis 2^{35} s überdecken. Innerhalb der einzelnen Blöcke ist die *sampling time* konstant (vgl. linearer Korrelator). Zusätzliche Monitorkanäle zur Berechnung der Gesamtzahl an gezählten Pulsen führen in Verbindung mit der Verwendung der symmetrischen Normalisierung zu einer Verbesserung der statistischen Genauigkeit [35, 51, 52].

3.1.5 Thermostatisierung

Konstante thermische Bedingungen sind aus zweierlei Gründen wichtig. Erstens sollen konstante physikalische Probeneigenschaften, wie Viskosität, Brechungsindex und Aggregationsverhalten von Tensidmolekülen vorliegen und zweitens wird damit eine langfristig konstante Justierung der Lichtstreuoptik ermöglicht. Die Temperaturschwankungen

innerhalb eines Tages können in den Laborräumen $\geq \pm 5^\circ\text{C}$ betragen. Die damit verbundenen thermischen Dehnungsbewegungen der unterschiedlichen Werkstoffe, aus denen das Goniometer aufgebaut ist, können zu Veränderungen in den mechanischen Einstellungen im μm -Bereich führen, was einen störenden Einfluß auf die Lichtstreuung vor allem bei längeren Meßserien bedeuten würde. Deshalb wurde die gesamte Lichtstreuungsanlage in einen Thermokonstantraum verlegt, der eine gleichbleibende Soll-Temperatur von $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ermöglicht.

Die Thermostatisierung der Meßzelle des Differentialrefraktometers und des Goniometers erfolgt über eine Kopplung von Vor- und Hauptthermostat. Als Vorthermostat wird ein Kältethermostat des Typs Haake KT33 verwendet, Hauptthermostat für das Differentialrefraktometer ist das Gerät Thermomix 1480 der Firma B. Braun dessen Temperaturkonstanz mit $\pm 0.005^\circ\text{C}$ angegeben wird. Für das Goniometer wird ein Hauptthermostat des Typs Haake NB22 mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.01^\circ\text{C}$ verwendet. Die Temperatur der Hauptthermostate wird mit einem Beckmannthermometer, das gegen ein NIST referenziertes Digitalthermometer des Typs UCL Nr.112050, Automatic Systems Laboratories F250 geeicht wurde, kontrolliert. Die Ablesegenauigkeit des Beckmannthermometers beträgt 0.01°C nach Skalenteilen. Mehrfache Vergleichsmessungen und lineare Interpolation der Daten-Tupel ergaben einen Soll-Wert von $25.00(0)^\circ\text{C} = 3.24(7)$ Skalenteile.

Aufgrund der getroffenen Vorkehrungen können folgende Angaben gemacht werden:

Tabelle 3.1: ΔT_{abs} und ΔT_{rel} sind die Fehler der absoluten und relativen Temperatur.

Gerät	ΔT_{abs} [K]	$\Delta T_{rel} \leq$ [K]
DR-1	0.1	0.01
KGS-2	0.1	0.01

3.1.6 Kleinwinkelneutronenstreuung

Neutronenstreuexperimente (SANS = *small-angle neutron scattering*) wurden mit dem PACE Spektrometer am Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) in Saclay (Frankreich) durchgeführt. Abbildung 3.4 zeigt den schematischen Aufbau des Spektrometers.

Die im Reaktor freiwerdenden Neutronen werden mit flüssigen Wasserstoff moderiert, das heißt, die kinetische Energie und somit die Wellenlänge dieser Kernteilchen wird verringert. Der Neutronenfluß beträgt ca. $0.99 \cdot 10^9 \text{ n}/(\text{cm}^2\text{s})$ und die Geschwindigkeitsverteilung der Neutronen entspricht einer Maxwellverteilung. Über die De-Broglie-Beziehung läßt sich die Wellenlänge eines Neutrons aus seinem Impuls p_n , seiner kinetischen Energie E_{kin} oder der zugehörigen Temperatur T bestimmen.

$$\lambda = \frac{h}{p_n} = \frac{h}{\sqrt{2m_n E_{kin}}} = \frac{h}{\sqrt{3m_n k_B T}} \quad (3.4)$$

k_B und h sind die Boltzmann-Konstante und das Plancksche Wirkungsquantum. Die sogenannten kalten Neutronen werden durch mehrere Meter lange, an der Innenseite mit

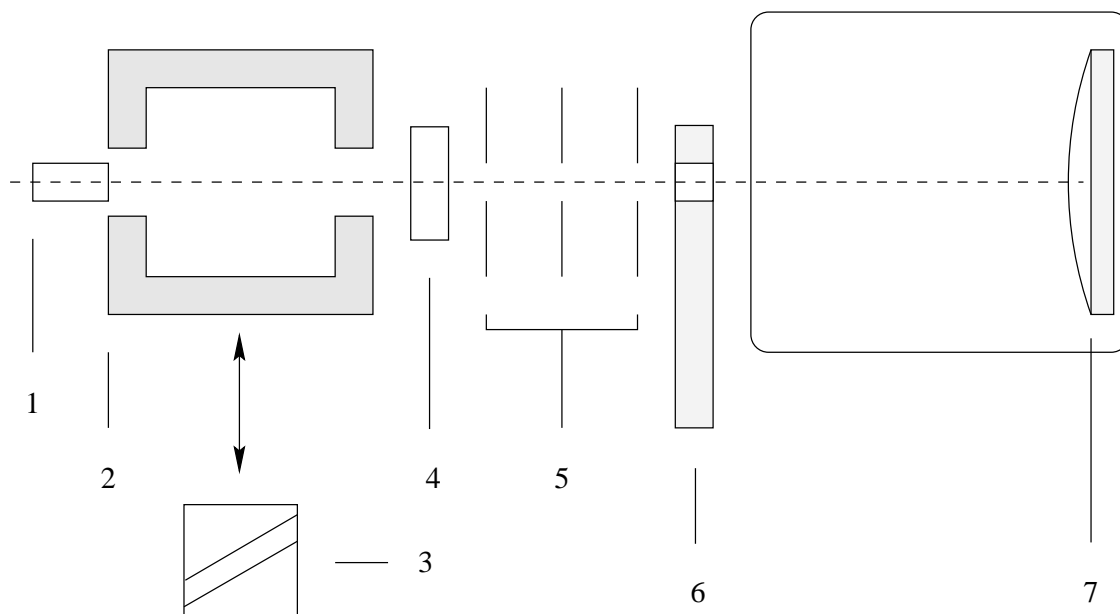


Abbildung 3.4: PACE-Spektrometer. 1: Neutronenleiter, 2: Abschirmung, 3: Selektor, 4: Monitor, 5: Diaphragmen, 6: Probenhalter, 7: Detektor.

Nickel verspiegelte Röhren mit rechteckigen Querschnitt geleitet, bevor sie auf den Selektor treffen. Dort können nur die Neutronen den aus stark absorbierenden Material bestehenden Selektor passieren, deren Geschwindigkeit es gestattet, die Schlitze der sich drehenden Trommel zu durchfliegen (*time of flight monochromation*). Durch Wahl der entsprechenden Rotationsgeschwindigkeit erhält man einen quasi-monochromatischen Strahl im Wellenlängenbereich von 4-20 Å. Die Wellenlängengenauigkeit beträgt $\Delta\lambda/\lambda=10\%$. Nach Passieren eines Monitors, der die Primärintensität überwacht und einer aus drei Diaphragmen aufgebauten Kollimationseinheit, die einen kreisförmigen Strahlquerschnitt erzeugt, trifft der Neutronenstrahl auf die Probenküvette. Es handelt sich dabei um herkömmliche Quarzglasküvetten von Hellma ($48 \times 12.5 \times 4.5$ mm) mit 1 bzw. 2 mm Schichtdicke. Der auf $25 \pm 1^\circ\text{C}$ thermostatisierbare Küvettenhalter bietet Platz für 14 Küvetten. Hinter der Probe ist ein evakuierter Tank positioniert, in dem sich der Detektor befindet. Der Detektor besteht aus 30 konzentrischen Ringen mit je 1 cm Breite. Der innerste Ring besitzt einen Innendurchmesser von 3 cm, der äußerste Ring einen Außendurchmesser von 33 cm. Der Abstand und somit der Detektorwinkel kann im Bereich von 1-5 m variiert werden. Durch die Größe des Detektors und dessen Verschiebbarkeit ist die Erfassung eines Winkelbereiches von 0.3° bis 18° möglich. Der Detektor wird mit Hilfe eines im Zentrum befindlichen Quadrantendetektors so justiert, daß die Strahlachse auf den gemeinsamen Mittelpunkt der Ringe trifft. Die Bedienung des Spektrometers erfolgt über ein Steuerprogramm, das auch die Datenerfassung und den Küvettenvorschub übernimmt. Die Daten werden im lesbaren ASCII-Format abgespeichert. Die Auswertprogramme Pasidur und Paresu (LLB, CE-Saclay) ermöglichen den Export der Daten im x,y-Spaltenformat und eine erste Abschätzung der absoluten Streuintensität [53].

3.2 Experimentelles

3.2.1 Verwendete Chemikalien

Die Tenside Dodecyltrimethylammoniumbromid ($C_{12}TAB$) und N,N-Dimethyldodecylamin-N-oxid ($C_{12}AO$) wurden von Fluka, 1-Hexanol (C_6OH) von Aldrich und NaBr von Merck bezogen und ungereinigt eingesetzt. Da Tenside zum Teil sehr hygroskopisch sein können, wurde der Wassergehalt überprüft. Dazu wurde $C_{12}TAB$ mehr als 48 Stunden im Ölpumpenvakuum bei $55^\circ C$ getrocknet. Der Trocknungsverlust betrug unter 0.15%, so daß im weiteren der daraus resultierende Konzentrationsfehler als vernachlässigbar betrachtet und auf eine Trocknung verzichtet wurde. Für Neutronenstreuexperimente wurde zusätzlich Deuteriumoxid (D_2O) von Aldrich (99.9 atom% D) benötigt. Die eingesetzten Verbindungen, ihre Qualitäten und einige charakteristische Daten sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Stammlösungen wurden durch Einwaage von Tensid und Hexanol bzw.

Tabelle 3.2: Qualität und Molmasse M der verwendeten Stoffe.

Tensid	Qualität	M [g/mol]
$C_{12}TAB$	purum, $\geq 98\%$	308.35
$C_{12}AO$	puriss, $\geq 99\%$	201.36
C_6OH	purum, 98%	102.18
NaBr	reinst	102.90
D_2O	99.9 atom% D	20.03

NaBr in einen Meßkolben und anschließendes Auffüllen mit Reinstwasser (MILLI-Q, Millipore Corporation, Leitfähigkeit $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) hergestellt. Die Einwaage erfolgte auf Analysenwaagen des Typs Mettler H20T und AB204 (Ablesbarkeit 0.01 mg bzw. 0.1 mg). Auf eine Korrektur des Ablesewertes um den Luftauftrieb des Wägegutes wurde verzichtet, da der Betrag der Korrektur unter 0.5% war. Die einzelnen Probelösungen wurden durch Verdünnung der entsprechenden Volumina an Stammlösung hergestellt. Alle vermessenen Lösungen wurden im Thermokonstantraum bei $25^\circ C$ hergestellt. Die Chemikalien, Glasgefäße und Waagen befanden sich ebenfalls ständig im Thermokonstantraum. Die Stammlösungen wurden aufgrund ihres teilweise langsamen Lösungsvorganges frühestens nach 12 Stunden weiterverdünnt. Meßkolben wurden erst vollständig aufgefüllt, nachdem sich eventuell gebildeter Schaum gesetzt hatte.

3.2.2 Probenpräparation

Tensidmoleküle haben die Eigenschaft, sehr oberflächenaktiv zu sein. An hydrophil-hydrophoben Grenzflächen, wie Glas-Wasser- oder Luft-Wasser-Grenzflächen, lagern sie sich in der Weise an, daß sie den Kontakt ihrer hydrophoben Oberflächenteile mit dem Wasser minimieren. Folglich wird jeder Fremdpartikel (Staub (meist Fusseln, Hautschuppen, etc.), kleinste Glaspartikel (z.B. von Schliffen)), der sich in der Lösung befindet, von Tensidmolekülen umlagert. Es bildet sich in der Lösung neben der eigentlichen mizellaren

Phase eine zweite aus, die aus durch Tensidmolekülen solubilisierten Teilchen besteht. Solche Teilchen sind im allgemeinen deutlich größer und streuen das Licht somit wesentlich stärker als die reinen Mizellen (die Intensität ist proportional zur sechsten Potenz des Radius), so daß das eigentliche Meßsignal von der Streuung der Fremdpartikel überlagert wird. Außerdem ändert sich die für das Monomer-Mizelle-Gleichgewicht wirksame Konzentration erheblich. Um das zu vermeiden, muß *staubfrei* präpariert werden.

Reinigung der Glasgeräte

Alle verwendeten Meßkolben und Küvetten wurden einer aufwendigen Reinigungsprozedur unterzogen. Prinzipiell wurden alle Geräte als maximal verschmutzt betrachtet. Im ersten Schritt wurden die Gefäße intensiv mit entmineralisiertem Wasser gespült, dabei wurde für die Küvetten das Wasser durch eine Kapillare gepreßt und somit ein sehr dünner Strahl erzeugt. Im zweiten Schritt wurden die Glasgeräte der Reihe nach in ein KOH/Isopropanol-Bad, eine Reinigungslösung (decon™) und in ein Wasser/Isopropanol-Bad eingelegt. Die Verweildauer betrug jeweils mindestens eine Stunde. Die Gefäße wurden dann wieder intensiv mit entmineralisiertem Wasser und abschließend mit gefiltertem Reinstwasser (Porenweite 0.2 μm) gespült.

Im letzten Reinigungsschritt wurden die Meßkolben und die Küvetten in der schon beschriebenen Reinigungsapparatur mindestens eine Stunde mit frisch destilliertem Aceton überkopf von innen und außen gespült. Nach dem Entfernen der Heizquelle konnten nach ca. 30 Minuten die trockenen Gefäße entnommen und mit den ebenfalls gereinigten Stopfen verschlossen werden. Die Küvetten wurden dabei mit Hilfe einer Pinzette in einen Exsikkator gestellt und eventuelle Acetonreste im Vakuum entfernt. Es wurde darauf geachtet, daß die Stopfen nur locker sitzen, damit ein Druckausgleich möglich ist. Bis zur Verwendung wurden die Küvetten im Exsikkator aufbewahrt.

Probenfiltration

Die Stammlösungen wurden vor der Verdünnung mit einem Spritzenvorsatzfilter (Nalge, Membranmaterial: SFCA, 0.2 μm Porenweite) filtriert. Durch die relativ hohe Konzentration und das relativ große Volumen der Lösung führte die Sättigung der Membran zu keinen nachweisbaren Konzentrationsfehlern. 2 ml Probelösungen wurden direkt in die Küvetten einfiltriert, nachdem mindestens 2×2 ml der jeweiligen Lösung durch den Filter gepresst wurden. Die Teflon-Stopfen wurden nur zum kurzzeitigen Befüllen entfernt. Nach dem Verschließen der Küvetten wurden die Stopfen mit Laborfilm versiegelt.

Da bei der Filtration eine hohe Anzahl an mikroskopisch kleinen Luftbläschen entstehen, wurden solchermaßen präparierte Lösungen frühestens nach 48 Stunden vermessen. Versuche zeigten, daß nach dieser Ruhephase die Streuintensität auf einen konstanten Wert abgesunken ist.

3.2.3 Brechungsindexbestimmung

Die erforderlichen Brechungsindexinkremente ($\partial n / \partial c$) wurden mit den Lösungen, die für die Lichtstreuung hergestellt wurden, bestimmt. Das Differentialrefraktometer wurde

mindestens 1 Stunde vor Beginn der Messungen eingeschaltet, um eine konstante Laserleistung und Thermostatisierung zu gewährleisten.

Die Zuverlässigkeit des Gerätes wurde vor Beginn der eigentlichen Meßserien einmalig mit Messungen von wäßrigen KCl- und NaCl-Lösungen überprüft. Die vom Hersteller angegebenen Werte wurden bestätigt.

Zu Beginn einer Meßreihe wurden mehrere Referenzmessungen durchgeführt. Dazu wurden beide Küvettenkammern mit Lösungsmittel gefüllt, die Küvette eingesetzt und mindestens fünf Minuten bis zur Temperaturkonstanz gewartet. Der Strahlversatz Δx wurde über einen Zeitraum von 10 s kontinuierlich gemessen und der Mittelwert bestimmt. Erst wenn nach mehrmaliger Wiederholung keine signifikante Änderung des Mittelwertes auftrat, wurde der entsprechende Wert als Referenzpunkt festgelegt. Vor dem Befüllen mit einer neuen Lösung wurde die entsprechende Kammer mehrmals mit Aceton gespült und mit gereinigtem Stickstoff trocken geblasen. Das Vermessen der Probelösungen erfolgte anschließend immer in Richtung steigender Konzentration, wobei darauf geachtet wurde, daß die Küvette immer in gleicher Richtung in den Küvettenhalter eingesetzt wurde.

3.2.4 Statische Lichtstreuung

Für sinnvolle Messungen der statischen Lichtstreuung ist die Reinheit des Index-Matching Gefäßes und der Badflüssigkeit des Goniometers unbedingte Voraussetzung. Unreinheiten des Badegefäßes (z.B. anhaftende Staubteilchen oder Polymere) oder der Flüssigkeit sind durch seitliche Betrachtung des Streulichtes bei eingeschaltetem Laser durch sogenannte Spots zu erkennen. Dabei handelt es sich um Punkte an den Grenzflächen Glas-Luft, Glas-Toluol oder Toluol-Partikel an denen ein Aufleuchten zu beobachten ist. Die Reinigung des Bades kann durch mehrmaliges Auffüllen mit filtriertem Toluol (Nalgene, Membranmaterial: PTFE, 0.2 μm Porenweite) erreicht werden. Ist dies nicht möglich, so muß das Gefäß entsprechend der Anleitung ausgebaut und mit Aceton, Methyl-Ethyl-Keton und Linspapier (Kodak) gereinigt werden. Das mit ca. 60 ml filtriertem Toluol befüllte Bad ist nach 12 Stunden Ruhephase meßbereit.

Das Goniometer wurde mindestens 24 Stunden vor Beginn der Messungen eingeschaltet. Diese Zeit ist notwendig, bis die Monitordiode stabile Laserintensität anzeigt und die Thermostatisierung eingeregelt ist. Abbildung 3.5 zeigt die über 10 Stunden aufgezeichneten Daten für I_{mon} und T . Die exakte Justierung der optischen Bauteile ist unerlässlich. Als Kontrolle dazu dient die sogenannte Sinus-Theta-Messung, wie in Abbildung 3.6 gezeigt. Hierbei wird die Intensität des Streulichtes von Toluol über den gesamten Winkelbereich vermessen. Eine Auftragung

$$I^\circ = \frac{I}{I_{\text{mon}}} \sin(\theta) = f(\theta) \quad (3.5)$$

sollte eine Waagrechte ergeben, die mit maximal $\pm 2\%$ Abweichung statistisch um den Mittelwert schwankt. I und I_{mon} sind die mittleren Zählraten des Detektors und der Monitordiode, θ ist der Streuwinkel.

Da keines der vermessenen Systeme eine Winkelabhängigkeit des Rayleigh-Verhältnisses zeigte, wurden die Mittelwerte von sieben vermessenen Winkeln im Bereich zwischen

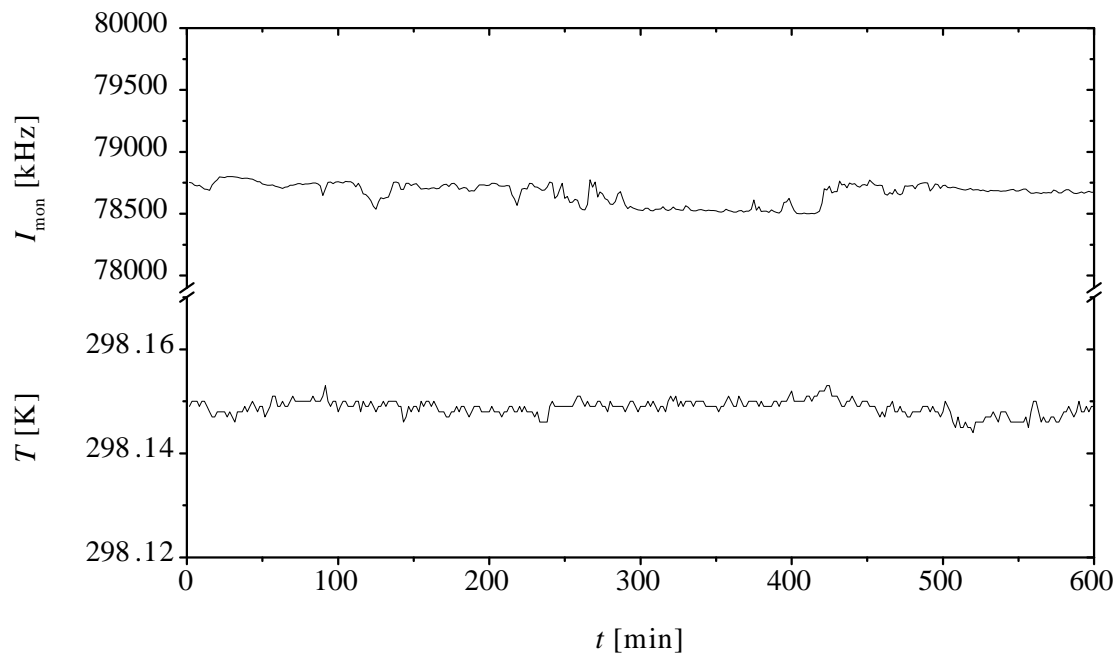


Abbildung 3.5: Zeitliche Abhängigkeit der von der Monitordiode registrierten Laserintensität und der Temperatur in der Meßzelle

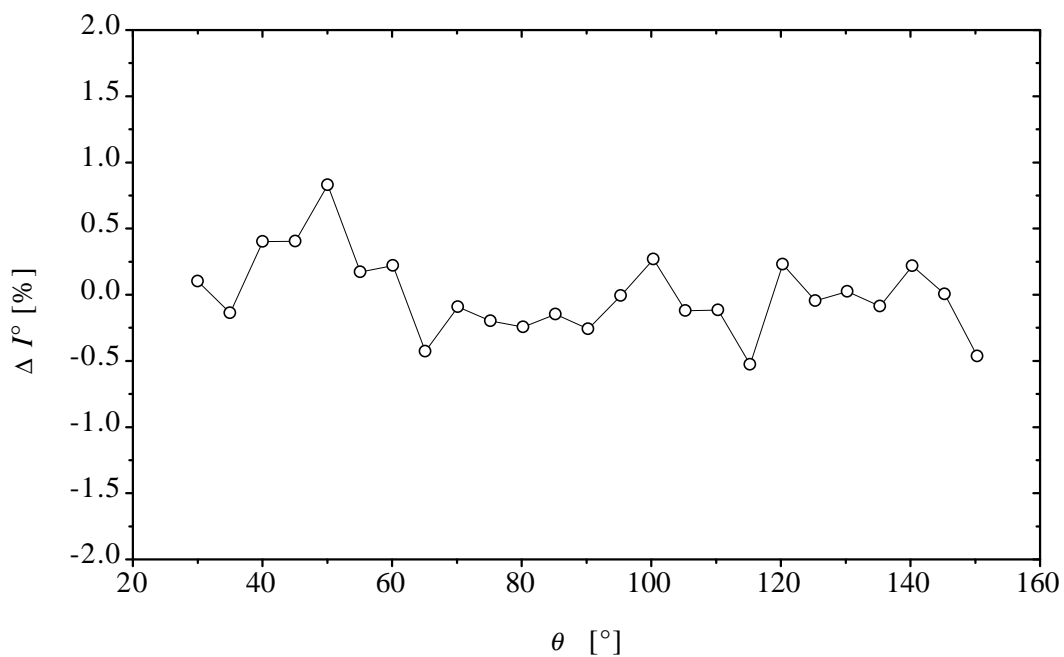


Abbildung 3.6: Sinus-Theta-Messung des isotropen Streuers Toluol

60° und 120° zur weiteren Berechnung verwendet. Die Abweichung der einzelnen Meßwerte war immer unter 3%. Der Winkelbereich wurde deshalb gewählt, da hier mögliche störende Streueinflüsse größerer Staubpartikel, etc. weniger stark ins Gewicht fallen und Reflexionen der Küvettenwand keine Rolle spielen.

Absolute Intensität

Um die absolute Streuintensität der Proben bestimmen zu können, müssen zuerst ein Standard und das Lösungsmittel vermessen werden. Da sich auf diese beiden Messungen anschließend alle weiteren Messungen beziehen, ist hier größte Sorgfalt erforderlich.

Als Standard wurde Toluol verwendet, da dessen Rayleigh-Verhältnis in der Literatur relativ gut beschrieben ist. Weiter sind die exakten Brechungsindizes von Toluol und Lösungsmittel erforderlich. Die in Tabelle 3.3 gezeigten Werte wurden durch Interpolation von Literaturdaten [54] unter Verwendung der empirischen Formel von Couchy erhalten [33, 55].

$$n = a + b \frac{1}{\lambda} \quad (3.6)$$

Die Werte des Rayleigh-Verhältnisses \mathcal{R}_v von Toluol hängen von der Temperatur T , von

Tabelle 3.3: Brechungsindizes von Wasser und Toluol bei $\lambda = 632.8$ nm und $T = 298.15$ K.

$n(632.8 \text{ nm}, 298.15 \text{ K})$	
Wasser	1.33111
Toluol	1.49096

der verwendeten Wellenlänge λ und von der Verwendung eines Polarisators und dessen Stellung bei der Detektion ab.

Mit folgenden Gleichungen besteht die Möglichkeit, \mathcal{R} -Werte, gemessen mit verschiedenen Polarisatorstellungen, zu konvertieren [34]:

$$\mathcal{R}_u = \frac{1}{2} \mathcal{R}_v (1 + \rho_u) = \frac{1}{2} \mathcal{R}_{vv} (1 + 3\rho_v) \quad (3.7)$$

$$\mathcal{R}_{vv} = \frac{\mathcal{R}_u (2 - \rho_u)}{1 + \rho_u} \quad (3.8)$$

$$\rho_u = \frac{2}{(1 + 1/\rho_v)} \quad (3.9)$$

Dabei bedeuten:

\mathcal{R}_v	Rayleigh-Verhältnis bei vertikal polarisierten Primärstrahl und unpolarisiertem Streulicht
\mathcal{R}_u	Rayleigh-Verhältnis bei unpolarisiertem Primärstrahl und unpolarisiertem Streulicht
\mathcal{R}_{vv}	Rayleigh-Verhältnis bei vertikal polarisierten Primärstrahl und vertikal polarisiertem Streulicht
ρ_u	Depolarisationsverhältnis für unpolarisierten Primärstrahl
ρ_v	Depolarisationsverhältnis für vertikal polarisierten Primärstrahl

Tabelle 3.4: \mathcal{R}_{vv} von Toluol bei verschiedenen Wellenlängen und $T = 298.15$ K.

Quelle	λ [nm]	\mathcal{R}_{vv} [10^{-4} m^{-1}]
[56]	488.0	31.0
[56]	514.5	24.2
[56]	647.1	8.50

In Tabelle 3.4 sind in der Literatur gefundene Werte für \mathcal{R}_{vv} aufgelistet. Mit linearer Interpolation und Umrechnung auf \mathcal{R}_v wurde schließlich ein Wert von

$$\mathcal{R}_v(632.8 \text{ nm}, 298.15 \text{ K}) = 13.76 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}$$

erhalten, der für alle folgenden Auswertungen verwendet wurde. Es sei in diesem Zusammenhang bemerkt, daß in anderen Arbeiten [34, 57–59] Werte angegeben werden, die um bis zu 5% von einander abweichen. Aus diesem Grunde wurden hier bewußt die in Tabelle 3.4 gezeigten Werte einer einzigen Quelle verwendet.

3.2.5 Dynamische Lichtstreuung

In der dynamischen Lichtstreuung gelten in Hinblick auf Probenreinheit und -präparation sowie Einstellungen der Optik die gleichen Erfordernisse, wie bei der statischen Lichtstreuung.

Die Aufzeichnung einer Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(t)$ erfordert sinnvolle Einstellungen der Meßzeiten des Korrelators. Abbildung 3.7 zeigt, daß ein Fehlerintervall $\pm 3\sigma$ mit zunehmender Dauer einer Messung abnimmt. Die Dauer eines Runs hängt von der jeweiligen Detektorzählrate ab, die wiederum vom Winkel abhängig ist. Als Faustregel gilt, daß 10^6 detektierte Photonen als hinreichend angenommen werden können. Bei einer Zählrate von 50 kHz ist somit eine Meßzeit von ca. 30 s notwendig. Mehrfache Wiederholungen steigern die statistische Sicherheit.

Ein zusätzliches Qualitätsmerkmal von $g^{(2)}(t) - 1$ ist der aus dem Achsenabschnitt der y-Achse ermittelte Kohärenzfaktor χ . Im Idealfall ist dieser 1. Inkohärentes Streulicht des Lösungsmittels, Vielfachstreuung, das Vorhandensein eines lokalen statischen Oszillators (z.B. Reflektionen an der Küvettenwand) aber auch Totzeiteffekte des Detektors erniedrigen diesen Wert [60]. Die hier verwendete faseroptische Detektionseinheit ermöglicht es

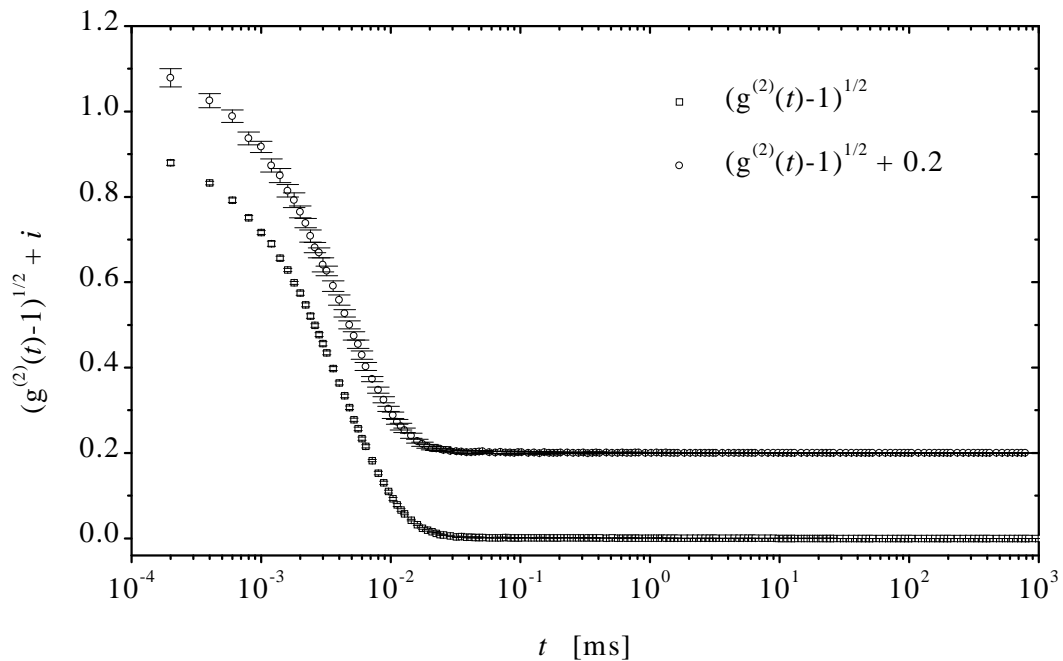


Abbildung 3.7: Normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion $\sqrt{g^{(2)}(t) - 1}$ einer $C_{12}TAB$ -Lösung ($c=0.2$ mol/l) mit Fehlerintervall 3σ bei unterschiedlichen Meßzeiten. Während bei der unteren Kurve die y-Fehler sehr gering sind, treten sie bei der nach oben verschobenen Kurve aufgrund von der kürzeren Meßzeit deutlich zu Tage.

trotzdem, sehr nahe an den Idealfall zu gelangen. Abbildung 3.8 zeigt das Ergebnis einer Messung an einem 220 nm Latex-Standard.

Wie in der statischen Lichtstreuung wurden auch hier sieben Winkel im Bereich von 60° bis 120° vermessen. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten zeigten keine Winkelabhängigkeit, so daß auch hier eine Mittelung durchgeführt wurde.

3.2.6 SANS

Aufgrund der kleinen Streuvektoren, die bei Streuexperimenten mit Wellenlängen des sichtbaren Lichtes zugänglich sind, ist die Lichtstreuung nicht in der Lage, kleine Strukturen, wie z.B. Mizellen, räumlich aufzulösen. Eine Erweiterung des Meßbereiches elektromagnetischer Streuexperimente hin zu Wellenlängen mit wenigen Ångström führt zur Röntgen- und Neutronenstreuung.

Während bei der Lichtstreuung lokale Brechungsindexunterschiede für den Kontrast streuender Teilchen gegenüber ihres umgebenden Mediums verantwortlich sind, sind dies in der Neutronenstreuung die sogenannten Streulängen von Atomkernen. Die Streulänge ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Neutron und Kern und weist für verschiedene Elemente ein von der Stellung im Periodensystem unabhängiges Verhalten

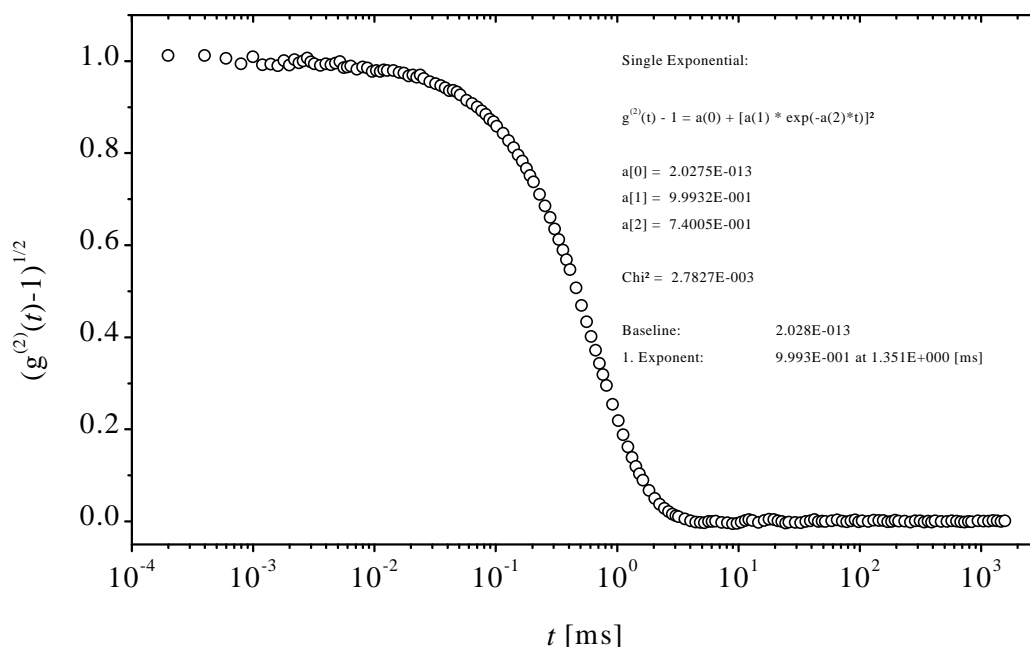


Abbildung 3.8: Normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion $\sqrt{g^{(2)}(t) - 1}$ eines 220 nm Latex-Standards. Angegeben ist das Ergebnis der nichtlinearen Anpassung einer Exponentialfunktion.

auf. Selbst unterschiedliche Isotope desselben Elements können variierende Neutronenstreuungseigenschaften haben. Insbesondere die extremen Unterschiede der Streulängen von Wasserstoff ^1H und Deuterium ^2H werden zur Untersuchung von wässrigen Lösungen organischer Moleküle genutzt. Die natürliche Konzentration des Isotops ^1H ist 99.99%, so daß der Ersatz von H_2O durch D_2O als Lösungsmittel einen sehr guten Streukontrast gegenüber den Tensidmolekülen, an die fast ausschließlich ^1H gebunden sind, hervorruft.

Absolute Intensität

Die Berechnung der absoluten Streuintensität bzw. des differentiellen Streuquerschnitts der Probe ist auf verschiedenen Wegen möglich [23, 41]. Die absoluten Streuintensitäten der in dieser Arbeit vermessenen Proben wurden alle mit der *direct beam method* bestimmt [41, 61].

Die Streuung eines Neutrons an einem Atomkern setzt sich aus zwei Teilen zusammen, der kohärenten, interferenzfähigen und der inkohärenten, nicht interferenzfähigen Streuung. Letztere streut gleichmäßig in alle Raumrichtungen und muß durch geeignete Maßnahmen berücksichtigt werden.

Allgemein berechnet sich die Anzahl der gestreuten und von einem Detektor registrierten

Neutronen mit folgendem Ausdruck:

$$N = \phi \cdot t \cdot A \cdot E(\lambda) \cdot d\Omega \cdot T \cdot d \cdot \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_v + B \quad (3.10)$$

Dabei sind:

N	Neutronenzahl
ϕ	Neutronenfluß in n/(cm ² s) des Primärstrahls
t	Zeit in s
A	Strahlquerschnittsfläche in cm ²
$E(\lambda)$	Detektoreffizienz
$d\Omega$	Raumwinkelement
T, d	Transmission und Schichtdicke der entsprechenden Probe
$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_v$	auf das Einheitsvolumen normierter kohärenter differentieller Streuquerschnitt in 1/cm
B	konstante Untergrundstrahlung aus Kosmos und Umgebung sowie inkohärente Streubeiträge, die von ¹ H (z.B. aus Alkohol und monomeren Tensiden) im Lösungsmittel herrühren

Das Raumwinkelement $d\Omega$ berechnet man mit

$$d\Omega = \frac{2\pi r \cdot dr}{D^2} \quad (3.11)$$

r und dr sind der Radius des jeweiligen Detektorringes bzw. dessen Breite, D ist der Abstand zwischen Probe und Detektor. Die Detektordaten wurden unter Abschnitt 3.1.6 angegeben. Das Produkt der Terme $\phi \cdot A \cdot E(\lambda) \cdot d\Omega$ ist unbekannt und muß für jede Detektorkonfiguration und Wellenlänge experimentell bestimmt werden. Dazu vermißt man der Reihe nach

- Plexiglas mit 8 mm Schichtdicke als Abschwächer, indem der Detektor leicht horizontal verschoben wird und das Intensitätsmaximum auf einen mittleren Ring zu liegen kommt (\hat{I}^{pl}),
- einen Graphitblock, der in den Strahlengang gestellt wird (\hat{I}^{gr}),
- Plexiglas in Kombination mit einem Graphitblock (\hat{I}^{pl+gr}).

Die Transmission des Plexiglasses kann mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$T^{pl} = \frac{\hat{I}^{pl+gr}}{\hat{I}^{gr}} \quad (3.12)$$

$$\hat{I}^{pl+gr} = \frac{N^{pl+gr}}{N_{mon}^{pl+gr}} \cdot \frac{1}{t}, \quad \hat{I}^{gr} = \frac{N^{gr}}{N_{mon}^{gr}} \cdot \frac{1}{t} \quad (3.13)$$

$N^{\text{pl+gr}}$ und $N_{\text{mon}}^{\text{pl+gr}}$ sind dabei die Gesamtzahl der während der Meßdauer t vom Detektor bzw. Monitor gezählten Neutronen. Damit ist die vom Detektor registrierte Intensität \hat{I}^{pl} bei der Vermessung des Plexiglasses:

$$\hat{I}^{\text{pl}} = \phi \cdot A \cdot E(\lambda) \cdot T^{\text{pl}} \quad (3.14)$$

$$\hat{I}^{\text{pl}} = \phi \cdot A \cdot E(\lambda) \cdot \frac{\hat{I}^{\text{pl+gr}}}{\hat{I}^{\text{gr}}} \quad (3.15)$$

Die Umstellung der letzten Gleichung liefert den gesuchten Ausdruck:

$$\phi \cdot A \cdot E(\lambda) = \frac{\hat{I}^{\text{pl}} \cdot \hat{I}^{\text{gr}}}{\hat{I}^{\text{pl+gr}}} \quad (3.16)$$

Nimmt man an, daß die Streuintensität des Partikels aus der Differenz der Streuintensitäten von Probelösung und Lösungsmittel hervorgeht, so gilt unter Berücksichtigung des Streuwinkels für den differentiellen kohärenten Streuquerschnitt des streuenden Partikels:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_v = \left(\frac{\hat{I}^{\text{p}}}{T^{\text{p}} d^{\text{p}}} - \frac{\hat{I}^{\text{lm}}}{T^{\text{lm}} d^{\text{lm}}} \right) \cdot \frac{\hat{I}^{\text{pl+gr}}}{\hat{I}^{\text{pl}} \cdot \hat{I}^{\text{gr}}} \cdot \frac{1}{d\Omega} - B^* \quad (3.17)$$

Der immer vorhandene Untergrund B^* wird mit Hilfe des Porod-Gesetzes bestimmt. Danach gilt im Grenzfall großer q -Werte

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_v = \frac{A}{q^4} + B^* \quad (3.18)$$

Eine Auftragung der Form

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_v \cdot q^4 = f(q^4) \quad (3.19)$$

zeigt bei hohen q -Werten eine Steigung, die gerade B^* ist. Der Untergrund (und damit nach Gleichung 3.10 auch B) kann somit korrigiert werden, wenn man einen konstanten Betrag von $(d\Sigma/d\Omega)_v$ subtrahiert, bis die Steigung im Bereich großer q -Werte null ist. Bei den durchgeführten Experimenten wurden zwei unterschiedliche Konfigurationen verwendet. Die für beide Konfigurationen berechneten differentiellen Streuquerschnitte

Tabelle 3.5: In den SANS-Experimenten verwendete Einstellungen. v_{sel} ist die Rotationsgeschwindigkeit des Selektors.

Konfiguration	λ [Å]	D [m]	v_{sel} [1/min]
1	5.562	1.1809	3768
2	7.584	3.0	2757

zeigten in den meisten Fällen im Bereich überlappender q -Werte keine Deckung. Dies ist auf unterschiedliche Detektionsverhältnisse, Detektoreffizienz und Untergrundbeiträge zurückzuführen. Es ist üblich, den bei kleineren q -Werten gemessenen Teil multiplikativ entsprechend zu verschieben.

3.2.7 Leitfähigkeitsmessung

Die kritische Mizell-Konzentration cmc sowie der Ionisationsgrad α der Mizellen wurden durch Leitfähigkeitsmessung bestimmt. Zu diesem Zweck wurden Serien von jeweils 30 Lösungen beiderseits der cmc vermessen. Stammlösungen wurden, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, hergestellt und entsprechende Volumina im Meßkolben auf die Konzentration der Probelösungen verdünnt. Für eine Messung wurden ca. 25 ml Lösung benötigt.

Die Messungen der Leitfähigkeit wurden mit einem kommerziellen Leitfähigkeitsmeßgerät (Consort Ion/EC Meter C733) durchgeführt. Die mit vier Platinelektroden ausgestattete Tauchsonde wurde mit 0.01 M wäßriger KCl-Lösung kalibriert. Die Zellkonstante wurde mit $C = 0.762 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von $298.15 \pm 0.05 \text{ K}$. Wie von Baar [62] gezeigt, liefert das Meßgerät Ergebnisse, die denen einer präzisen Meßanordnung vergleichbar sind. Für die Auswertung wurden nur die Lage des Knicks und die Steigungen der einzelnen Äste benötigt.

In der Literatur wird angenommen, daß sich die Gesamtleitfähigkeit einer mizellaren Lösung additiv aus den Einzelleitfähigkeiten der Komponenten zusammensetzt [47, 63, 64]. Aufgrund der Größe von Mizellen und der damit verbundenen geringeren Beweglichkeit, sowie der über eine große Oberfläche verteilte Ladung, ist zu erwarten, daß nach Überschreiten der cmc die spezifische Leitfähigkeit κ langsamer mit der Konzentration an Tensid ansteigt, als vor der cmc , wo nur monomere Tensid-Ionen zur Leitfähigkeit beitragen. Bei den vermessenen Lösungen war die cmc an einen ausgeprägten Knick der Funktion $\kappa(c)$ zu erkennen. Durch lineare Regression und Extrapolation der Fitkurven für die beiden Äste $c < cmc$ und $c > cmc$ wurde die genaue Lage der cmc bestimmt.

Der Ionisationsgrad α der Mizellen ist definiert als $\alpha = p/N_{ag}$, wobei p die Gesamtzahl der freien Ladungen, die auf der Mizelloberfläche sitzen, ist. Mit Hilfe der Steigungen der beiden Funktionsäste kann dann nach Evans [47] α bestimmt werden.

3.2.8 Dichtemessung

Die Dichtemessung erfolgte mit einem Biegeschwinger vom Typ DMA 601 HT und einem Steuergerät vom Typ DMA 60 der Firma Paar. Die Messungen wurden im Thermostatenraum bei Temperaturen von $T = 298.15 \pm 0.01 \text{ K}$ durchgeführt.

Für die Berechnung der Dichte d aus der Schwingungsdauer t der Meßlösung in einem Biegeschwinger wurden als Eichdaten die Dichten von Wasser und Stickstoff verwendet.

$$d = k \cdot (t^2 - t_{\text{H}_2\text{O}}^2) + d_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.20)$$

$$k = \frac{d_{\text{H}_2\text{O}} - d_{\text{N}_2}}{t_{\text{H}_2\text{O}}^2 - t_{\text{N}_2}^2} \quad (3.21)$$

$t_{\text{H}_2\text{O}}$ und t_{N_2} sind dabei die Schwingungsdauern von Wasser und Stickstoff. Die Dichte von Wasser wird als druckunabhängig angenommen. Die Dichte von trockenem Stickstoff wird nach der van-der-Waals-Gleichung mit dem zum Meßzeitpunkt herrschenden Luftdruck p berechnet.

$$d_{\text{N}_2} = M_{\text{N}_2} \cdot p \cdot \frac{1 + \frac{ap}{R^2T^2}}{bp + RT} \quad (3.22)$$

M_{N_2} und T sind die Molmasse von Stickstoff bzw. die Temperatur des Biegeschwingers, R ist die Gaskonstante. Die van-der-Waals-Koeffizienten des Stickstoffs sind $a=0.1370 \text{ Pa m}^6/\text{mol}^2$ und $b=3.87 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ [54]. Die Präzision der Meßanlage liegt bei $\pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ [65].

Kapitel 4

Meßdaten und Auswertung

4.1 Standard-Messungen

Da die Methoden der dynamischen und statischen Lichtstreuung mit dieser Arbeit am Institut eingeführt und erstmalig angewendet wurden, konnte nicht auf verlässliches Datenmaterial zu Vergleichszwecken zurückgegriffen werden. Aus diesem Grunde wurden umfangreiche Messungen an definierten Standards durchgeführt. Dabei konnten wertvolle Erkenntnisse im Bereich der Probenpräparation und der Gerätebedienung gewonnen und die Zuverlässigkeit sowie die Grenzen der Methoden ausgelotet werden.

Die beiden nun folgenden Beispiele zeigen, daß prinzipiell Ergebnisse erzielt werden können, die den wahren Werten sehr nahe kommen. Jedoch sollte das nicht darüber hinwegtäuschen, daß auch bei den hier vermessenen quasi-idealen Proben eine nicht zu vernachlässigende relative Ergebnisunsicherheit besteht, die bei weniger günstigen Meßbedingungen, wie sie bei der Vermessung kleiner Mizellen (unter Umständen bei niedrigen Konzentrationen) vorliegen, deutlich größer ist.

Abbildung 4.1 zeigt ein sogenanntes Zimm-Diagramm von Polystyrol-Standard in Toluol. Dazu wurde eine Reihe von unterschiedlichen Konzentrationen zwischen 0.2 g/l - 1.0 g/l über einen Winkelbereich von 30° - 150° vermessen. Die Auftragung zeigt die mit dem Skalierungsfaktor k verschobenen Meßpunkte und die berechneten Regressionsgeraden. Die gefüllten Symbole geben die auf $q = 0$ bzw. $c = 0$ extrapolierten Werte an. Die Molmasse erhält man aus dem Punkt, für den $q, c = 0$ gilt.

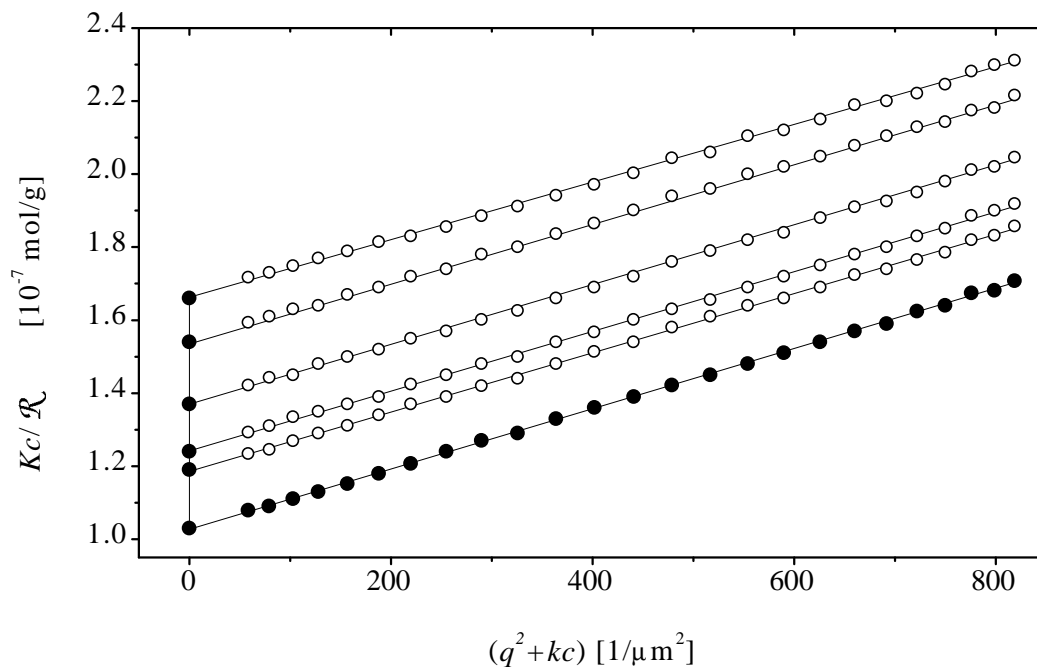


Abbildung 4.1: Zimm-Diagramm von Polystyrol-Standard in Toluol. Die ausgefüllten Symbole sind extrapoliert, die Linien sind lineare Anpassungen. Der Koeffizient kc dient zur Spreizung der einzelnen Meßreihen.

In Tabelle 4.1 sind die Daten des Polymer-Standards (Fluka Chemie AG, Prod. Nr.: 81416) und das Meßergebnis angegeben. Andere durchgeführte Meßreihen lieferten Ergebnisse, die zum Teil um bis zu 10% vom Soll-Wert abwichen. Dabei ist bemerkenswert, daß eine allgemeine Tendenz in Richtung von zu hohen Molmassen zu beobachten war. Der Standard selbst wurde mittels Gelpermeationschromatographie zertifiziert.

Tabelle 4.1: Stoffdaten des Polymer-Standards und Meßergebnis.

	M_w [10^6 g/mol]
Fluka	0.96
Ergebnis	1.01

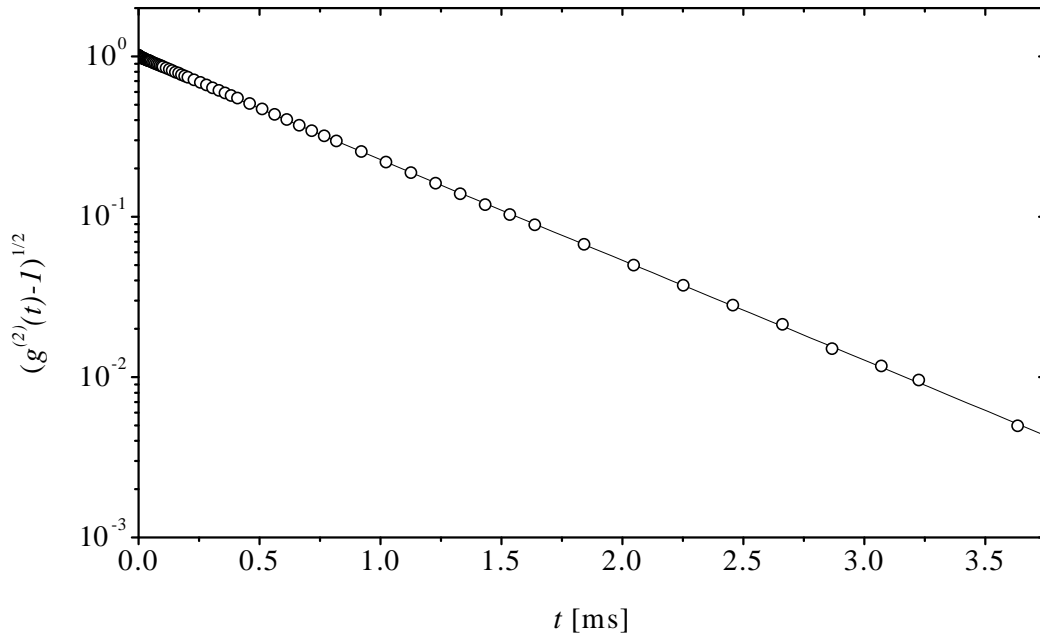


Abbildung 4.2: Kumulantenanpassung an die Autokorrelationsfunktion $(g^{(2)}(t) - 1)^{1/2}$ (vgl. Abbildung 3.8).

Die Kumulantenanpassung an die Autokorrelationsfunktion $(g^{(2)}(t) - 1)^{1/2}$ eines vermessenen Latex-Standards ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Bei höheren Zeiten liegende Meßpunkte sind nicht dargestellt. Die Spezifikation des Latex (Duke Scientific Corporation) und das Ergebnis der Anpassung ist in Tabelle 4.2 dargestellt. D_h ist dabei der hydrodynamische und D_{TEM} der mittels Transelektronenmikroskopie bestimmte Durchmesser. Der Polydispersitätsindex K_2/K_1^2 ist für reine und monodisperse Proben in der Größenordnung von 0.02. Aus der Summe der verschiedenen Einzelmessungen ergibt sich eine relative Unsicherheit des Ergebnisses für den hydrodynamischen Radius von weniger als 5%.

Tabelle 4.2: Spezifikation des Latex-Standards und Meßergebnis. Der Standard wurde mittels Transelektronenmikroskopie (D_{TEM}) zertifiziert. Zusätzlich ist das Ergebnis der dynamischen Lichtstreuung (D_h) angegeben.

	Duke Scientific Corp.	D_h	217-227 nm
		D_{TEM}	220 ± 6 nm
Ergebnis	χ		0.96
	K_1		1553 1/s
	K_2/K_1^2		0.028
	R_h		110.4 nm

4.2 *cmc*-Bestimmung

Die Bestimmung der *cmc* erfolgte mit Leitfähigkeitsmessungen. Durch Zugabe von NaBr wird jedoch aufgrund der hohen Ionenleitfähigkeit die Gesamtleitfähigkeit der Lösung stark erhöht und die Bestimmung der Lage des charakteristischen Knicks in der $\kappa(c)$ -Funktion wird erschwert bzw. unmöglich. Deshalb wurde in diesem Fall auf Literaturwerte zurückgegriffen. Die Tabellen geben die Ergebnisse an.

Tabelle 4.3: *cmc* von wäßrigen C₁₂TAB-Lösungen in Abhängigkeit von der NaBr-Konzentration. Berechnet aus Literaturdaten [66].

$c(\text{NaBr})$ [mol/l]	<i>cmc</i> [mol/l]
0	0.0145
0.0125	0.0114
0.0250	0.0092
0.0500	0.0066
0.0750	0.0053
0.1000	0.0047

Tabelle 4.4: *cmc* von wäßrigen C₁₂TAB-Lösungen mit variierendem Stoffmengenverhältnis Tensid/Alkohol n_T/n_A . Es wurde ausschließlich 1-Hexanol verwendet.

n_T/n_A	<i>cmc</i> [mol/l]
8:0	0.0153
8:1	0.0147
8:2	0.0142
8:4	0.0132
8:6	0.0125
8:8	0.0121

4.2.1 Variierende Ionenstärke

Die aus der Literatur entnommenen Werte wurden mit folgenden Exponentialausdruck interpoliert [66]

$$cmc = a_0 + a_1 \cdot e^{-c/a_2} \quad (4.1)$$

Abbildung 4.3 zeigt die Ausgleichskurve mit den zugrundeliegenden Literaturwerten. Die daraus bestimmten *cmc*-Werte sind in Tabelle 4.3 angegeben.

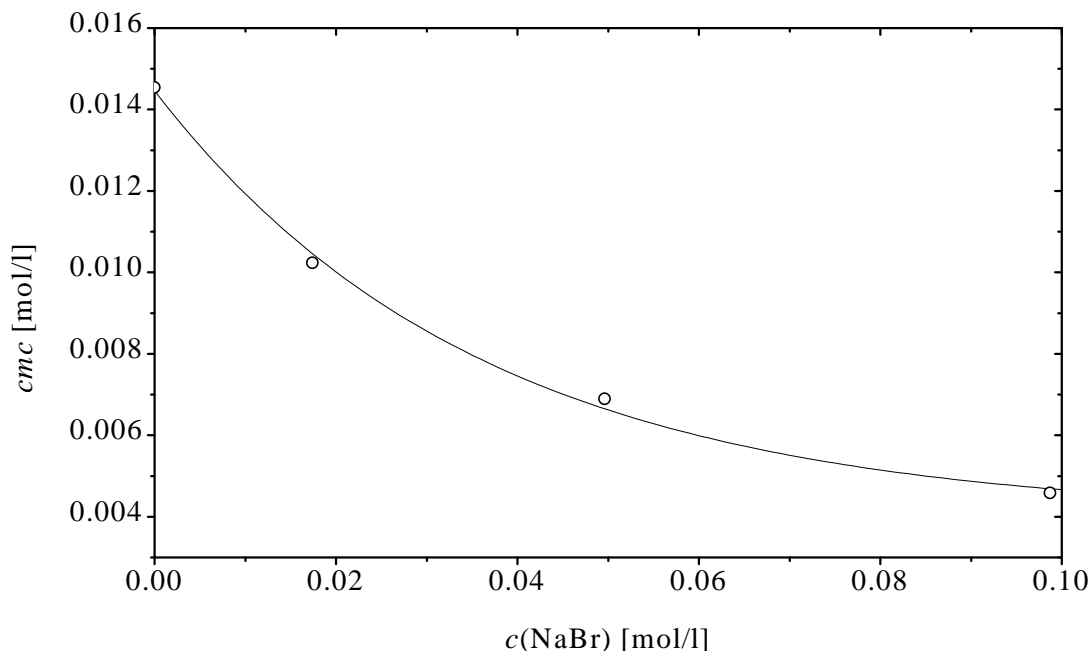


Abbildung 4.3: Exponentiell angepaßte Werte für die *cmc* von wäßrigen C_{12}TAB -Lösungen in Abhängigkeit von der NaBr -Konzentration $c(\text{NaBr})$. Die Punkte wurden der Literatur entnommen [66].

4.2.2 Variierender Alkoholanteil

Neben der Ionenstärke beeinflusst auch das Stoffmengenverhältnis Tensid/Alkohol die Lage der *cmc*. Deshalb wurde für unterschiedliche Konzentrationsreihen die *cmc* mittels Leitfähigkeitsmessung bestimmt. Tabelle 4.4 gibt die ermittelten Werte an. Abbildung 4.4 zeigt den Verlauf der *cmc*. Die Ausgleichskurve wurde mit einer Funktion vom Typ

$$cmc = a_0 + a_1 \cdot c + a_2 \cdot c^2 \quad (4.2)$$

ermittelt. Offensichtlich wird die Selbstaggregation von Tensidmolekülen durch 1-Hexanol unterstützt. Die durch Leitfähigkeitsmeßung bestimmte *cmc* des reinen Tensid/Wasser-Gemisches ist merklich höher, als der aus der Literatur entnommene Wert in Abschnitt 4.2.1. Da der höhere Wert aber mit Werten aus mehreren anderen Literaturstellen gute Übereinstimmung zeigt, wird dieser als verläßlich betrachtet und für die Auswertung der Lichtstreudaten verwendet [67–70].

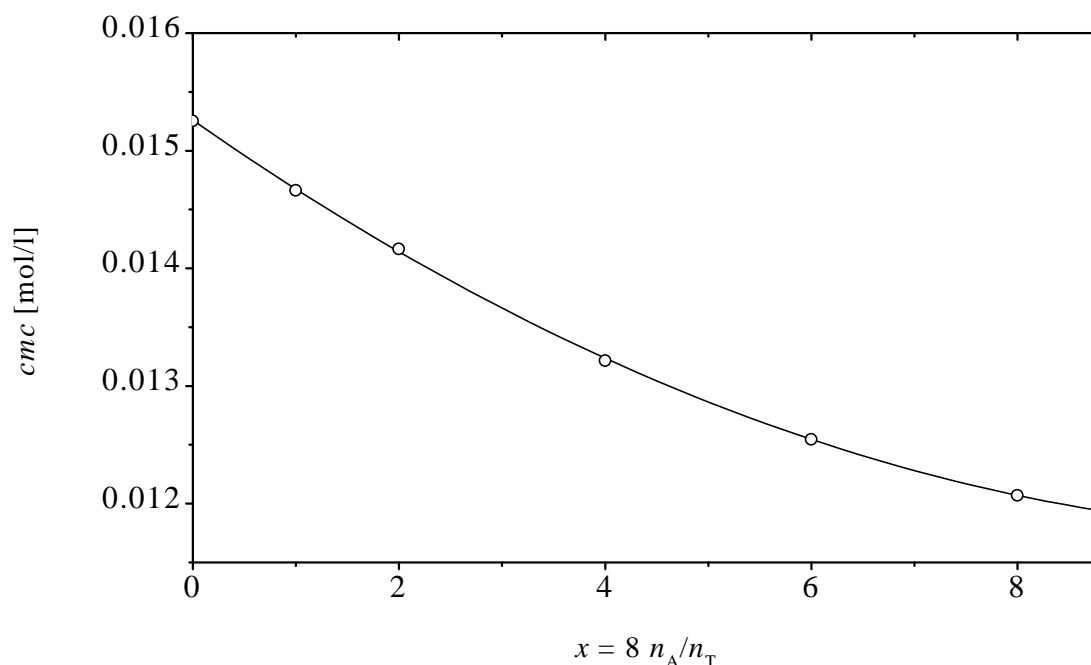


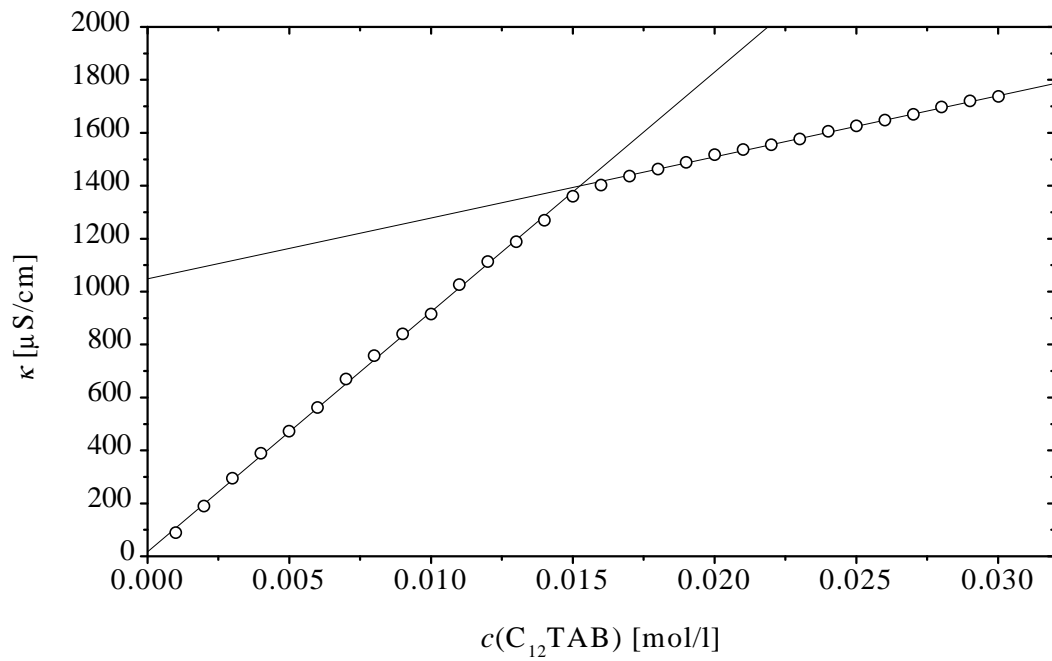
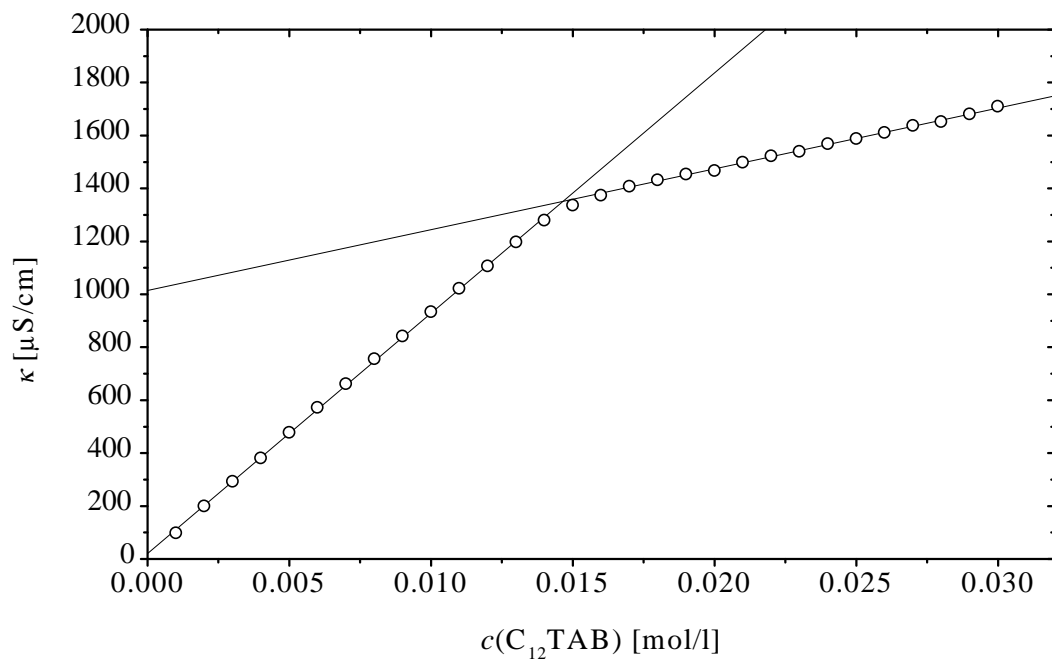
Abbildung 4.4: cmc von $C_{12}TAB$ -Lösungen als Funktion des Stoffmengenanteils von 1-Hexanol.

Aus den Steigungen wurden, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, die folgenden Dissoziationsgrade berechnet. Dabei wurden die mittels statischer Lichtstreuung ermittelten Aggregationszahlen verwendet. Die weiteren Auftragungen zeigen die einzelnen Meßreihen

Tabelle 4.5: Dissoziationsgrade α aus Leitfähigkeitsmessungen.

n_T/n_A	α
8:0	0.20
8:2	0.20
8:4	0.21
8:6	0.20
8:8	0.20

und die ermittelten Ausgleichsgeraden. Das einfache Modell aus Abschnitt 2.1 beschreibt alle Serien sehr gut.

Abbildung 4.5: Leitfähigkeit als Funktion der C_{12}TAB -Konzentration.Abbildung 4.6: Leitfähigkeit als Funktion der C_{12}TAB -Konzentration, bei konstantem Molzahlenverhältnis Tensid/1-Hexanol = 8/1.

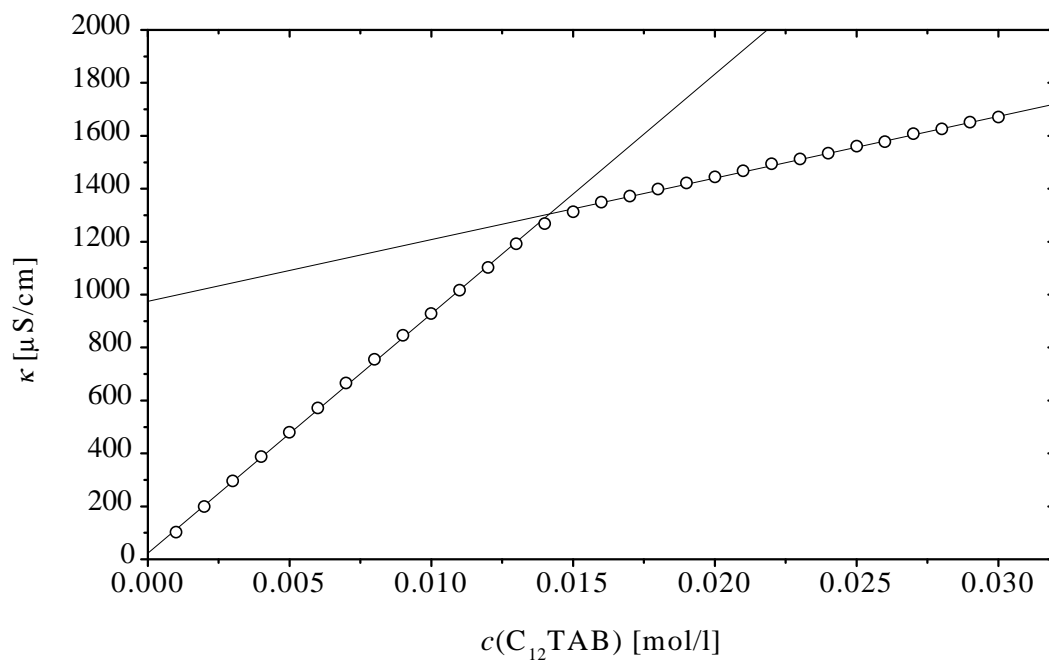


Abbildung 4.7: Leitfähigkeit als Funktion der C_{12}TAB -Konzentration, bei konstantem Molzahlenverhältnis Tensid/1-Hexanol = 8/2.

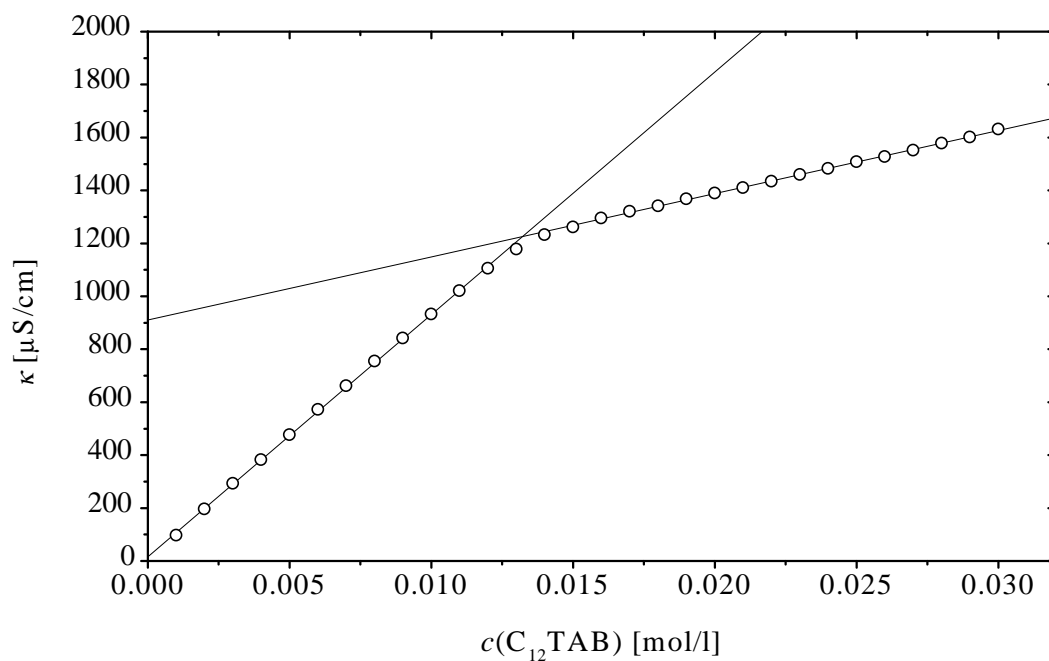


Abbildung 4.8: Leitfähigkeit als Funktion der C_{12}TAB -Konzentration, bei konstantem Molzahlenverhältnis Tensid/1-Hexanol = 8/4.

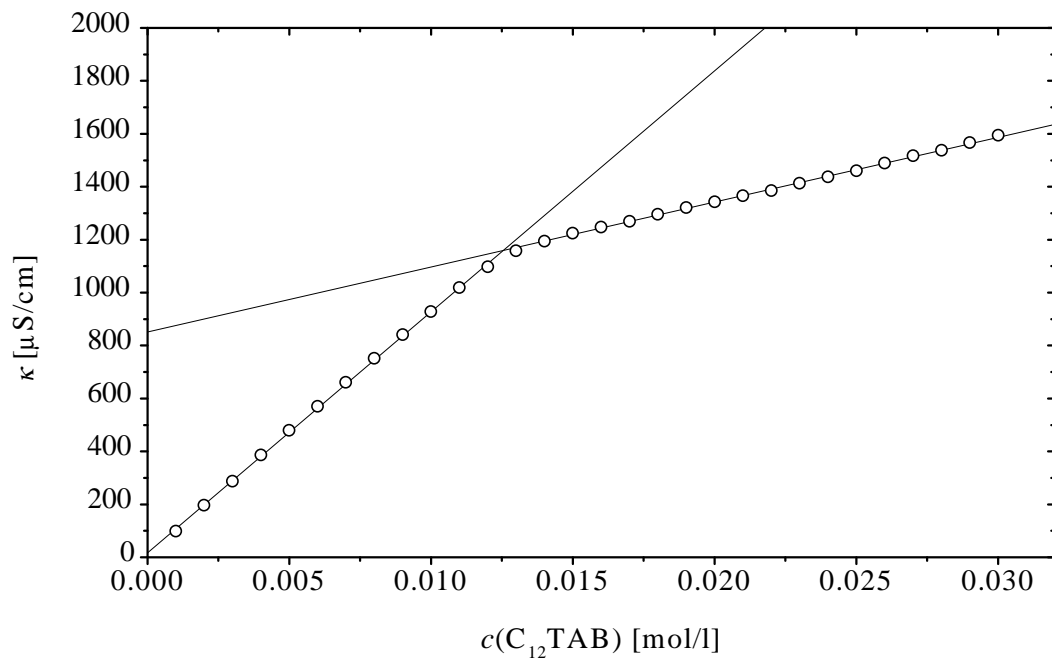


Abbildung 4.9: Leitfähigkeit als Funktion der C_{12}TAB -Konzentration, bei konstantem Molzahlenverhältnis Tensid/1-Hexanol = 8/6.

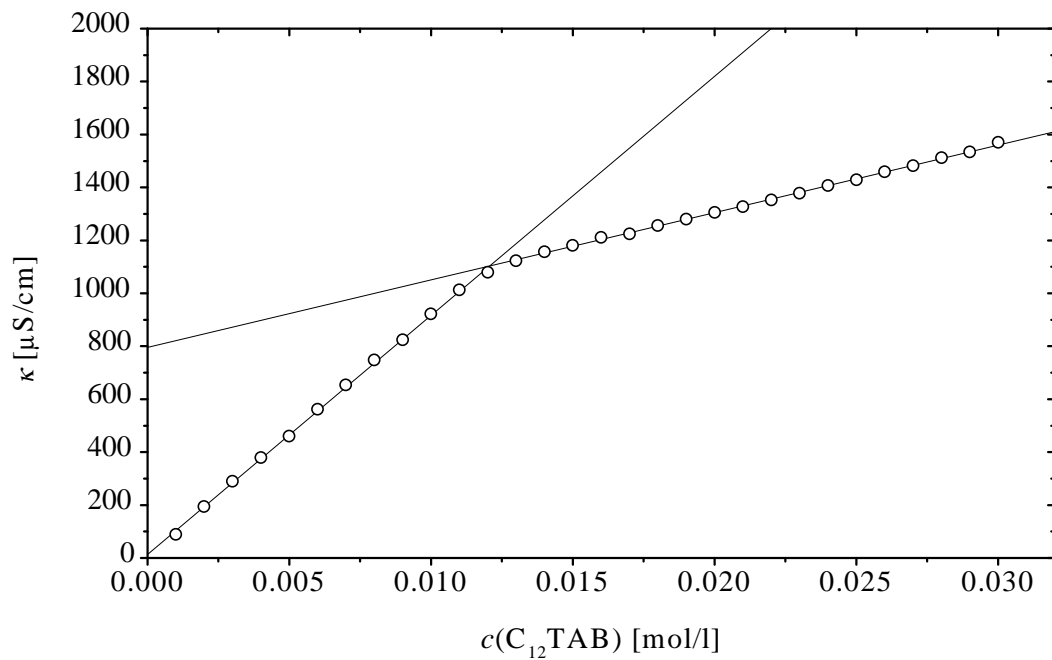


Abbildung 4.10: Leitfähigkeit als Funktion der C_{12}TAB -Konzentration, bei konstantem Molzahlenverhältnis Tensid/1-Hexanol = 8/8.

4.3 Dichte

Um Zugang zum Konzentrationsmaß Molalität zu erhalten und um Molvolumina abschätzen zu können, wurden die Dichten von Lösungen aus reinem Tensid und Wasser sowie von allen Lösungen, die mit Kleinwinkelneutronenstreuung untersucht wurden, wie in Abschnitt 3.2.8 beschrieben, bestimmt.

Abbildung 4.11 zeigt die gemessenen Dichten reiner Tensid/Wasser-Mischungen sowie einen Ausschnitt des Ausgleichspolynoms von Baar [62], das über einen Konzentrationsbereich von 0-1 mol/l bestimmt wurde.

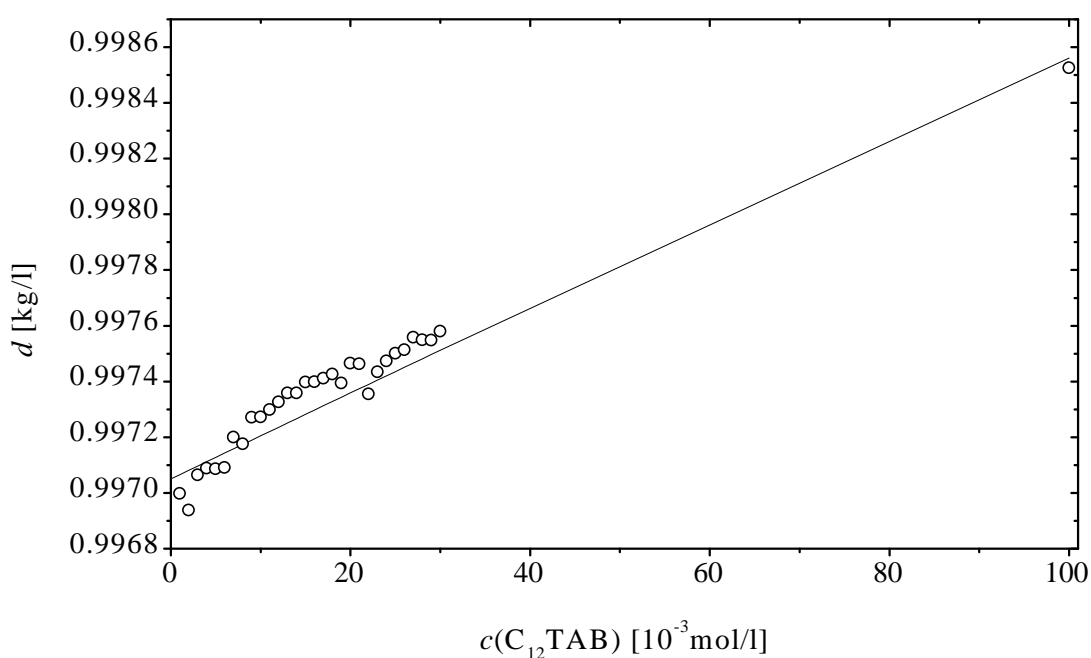


Abbildung 4.11: Konzentrationsabhängigkeit der Dichte.

Die Dichten und Zusammensetzungen der Lösungen, die mit Kleinwinkelneutronenstreuung untersucht wurden, sind in den folgenden Tabellen angegeben, wobei das Konzentrationsmaß Molalität mit \tilde{m} bezeichnet wird.

Tabelle 4.6: Dichten und Zusammensetzungen von C₁₂TAB/D₂O-Mischungen ohne 1-Hexanol.

Index	d [kg/l]	$\tilde{m}(\text{C}_{12}\text{TAB})$ [mol/kg]	$c(\text{C}_{12}\text{TAB})$ [mol/l]
1a	1.10372	0.02998	0.03309
2a	1.10346	0.05001	0.05518
3a	1.10333	0.06999	0.07723
4a	1.10198	0.10006	0.11026
5a	1.10159	0.15005	0.16529
6a	1.10055	0.20004	0.22015

Tabelle 4.7: Dichten und Zusammensetzungen von C₁₂TAB/D₂O-Mischungen mit 1-Hexanol. Stoffmengenverhältnis $n_{\text{T}}/n_{\text{A}}=8/4$.

Index	d [kg/l]	$\tilde{m}(\text{C}_{12}\text{TAB})$ [mol/kg]	$\tilde{m}(\text{HexOH})$ [mol/kg]	$c(\text{C}_{12}\text{TAB})$ [mol/l]	$c(\text{HexOH})$ [mol/l]
7a	1.10330	0.03006	0.01481	0.03317	0.01634
8a	1.10253	0.05013	0.02469	0.05527	0.02722
9a	1.10167	0.06986	0.03441	0.07696	0.03791
10a	1.10068	0.10015	0.04934	0.11023	0.05431
11a	1.09844	0.15058	0.07418	0.16540	0.08148
12a	1.09600	0.20032	0.09868	0.21955	0.10815

Tabelle 4.8: Dichten und Zusammensetzungen von C₁₂TAB/D₂O-Mischungen mit 1-Hexanol. Stoffmengenverhältnis $n_{\text{T}}/n_{\text{A}}=8/8$.

Index	d [kg/l]	$\tilde{m}(\text{C}_{12}\text{TAB})$ [mol/kg]	$\tilde{m}(\text{HexOH})$ [mol/kg]	$c(\text{C}_{12}\text{TAB})$ [mol/l]	$c(\text{HexOH})$ [mol/l]
13a	1.10289	0.03002	0.03008	0.03311	0.03318
14a	1.10118	0.04997	0.05007	0.05503	0.05514
15a	1.10024	0.07002	0.07017	0.07704	0.07720
16a	1.09821	0.10002	0.10024	0.10984	0.11008
17a	1.09565	0.15001	0.15033	0.16436	0.16471

Tabelle 4.9: Dichten und Zusammensetzungen von H₂O/D₂O-Mischungen. p gibt das Massenbruch $p = m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{D}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O})$ an. Diese Lösungen wurden für Kontrastvariationsexperimente benötigt.

Index	d [kg/l]	$p(\text{H}_2\text{O})$ [g/g]	$c(\text{H}_2\text{O})$ [mol/l]
1b	1.10386	0.00000	0.00000
2b	1.08083	0.19984	11.9863
3b	1.06981	0.30015	17.8193
4b	1.05865	0.40058	23.5334
5b	1.04768	0.49991	29.0648
6b	1.03700	0.59991	34.5230
7b	1.02669	0.70042	39.9065
8b	1.01644	0.80021	45.1368
9b	0.99679	1.00000	55.3159

Tabelle 4.10: Dichten und Zusammensetzungen von C₁₂TAB/H₂O/D₂O-Mischungen. p gibt das Massenbruch $p = m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{D}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O})$ an. Diese Lösungen wurden für Kontrastvariationsexperimente benötigt.

Index	d [kg/l]	$p(\text{H}_2\text{O})$ [g/g]	$\tilde{m}(\text{C}_{12}\text{TAB})$ [mol/kg]	$c(\text{C}_{12}\text{TAB})$ [mol/l]
1c	1.08033	0.19742	0.05010	0.05420
2c	1.06871	0.29334	0.04995	0.05338
3c	1.05822	0.39352	0.05025	0.05318
4c	1.04779	0.49133	0.05002	0.05241
5c	1.03711	0.59089	0.05000	0.05186
6c	1.02694	0.68889	0.05012	0.05147
7c	1.01682	0.78871	0.05000	0.05084
8c	0.99750	0.98458	0.05001	0.04989
1g	1.09189	0.09880	0.05009	0.05469
2g	1.06294	0.34370	0.05010	0.05325
3g	1.03211	0.63979	0.05006	0.05167
4g	1.00721	0.88626	0.05001	0.05037

Tabelle 4.11: Dichten und Zusammensetzungen von $C_{12}TAB/1$ -Hexanol/ H_2O/D_2O -Mischungen. Das Stoffmengenverhältnis n_T/n_A ist 8:8. p gibt den Massenbruch $p = m(H_2O)/m(D_2O+H_2O)$ an. Diese Lösungen wurden für Kontrastvariationsexperimente benötigt.

Index	d [kg/l]	$p(H_2O)$ [g/g]	$\tilde{m}(C_{12}TAB)$ [mol/kg]	$\tilde{m}(HexOH)$ [mol/kg]	$c(C_{12}TAB)$ [mol/l]	$c(HexOH)$ [mol/l]
1d	1.07840	0.19673	0.05017	0.04980	0.05410	0.05370
2d	1.06787	0.29407	0.04995	0.04991	0.05334	0.05330
3d	1.05671	0.39208	0.05025	0.04994	0.05310	0.05277
4d	1.04652	0.48968	0.05002	0.04986	0.05235	0.05218
5d	1.03613	0.58737	0.05000	0.04994	0.05181	0.05174
6d	1.02606	0.68507	0.05012	0.04997	0.05143	0.05127
7d	1.01613	0.78253	0.05000	0.04996	0.05081	0.05077
8d	0.99663	0.97949	0.05001	0.05006	0.04984	0.04989
1h	1.08953	0.09823	0.05007	0.04994	0.05455	0.05441
2h	1.06184	0.34334	0.05010	0.04993	0.05320	0.05301
3h	1.03009	0.63614	0.05006	0.04996	0.05157	0.05146
4h	1.00622	0.88102	0.05001	0.05001	0.05032	0.05032

Tabelle 4.12: Dichten und Zusammensetzungen von $C_{12}AO/1$ -Hexanol/ D_2O -Mischungen.

Index	d [kg/l]	$\tilde{m}(C_{12}AO)$ [mol/kg]	$\tilde{m}(HexOH)$ [mol/kg]	$c(C_{12}AO)$ [mol/l]	$c(HexOH)$ [mol/l]
1e	1.10159	0.04884	0.00000	0.05381	0.00000
2e	1.10107	0.04867	0.01933	0.05359	0.02128
3e	1.09988	0.04441	0.03755	0.04884	0.04130

4.4 Brechungsindexinkremente

Die folgenden Abbildungen zeigen die Auftragungen, aus denen die Brechungsindexinkremente ($\partial n/\partial c$) bestimmt wurden. n_{ref} ist der Brechungsindex des Lösungsmittels. In den Auftragungen sind die Ergebnisse der linearen Regressionen angegeben, wobei R der Regressionskoeffizient, SD die Standardabweichung und N die Anzahl der Meßpunkte ist. Zwei Fälle wurden unterschieden:

- lineare Regression durch den Ursprung ($y=b \cdot x$)
- lineare Regression mit variablen Achsenabschnitt ($y=a+b \cdot x$)

Für die statische Lichtstreuung wurden ausschließlich die Ergebnisse aus der Anpassung vom Typ $y=b \cdot x$ verwendet.

4.4.1 Variierende Ionenstärke

Eine Abhängigkeit des Brechungsindexinkrementes von der Ionenstärke wurde bei Protein-Lösungen gefunden [71]. Deshalb wurde auch hier für jede der auftretenden Meßreihen ($\partial n/\partial c$) bestimmt.

Tabelle 4.13: Zusammenfassung der Brechungsindexinkremente für die Serien mit variierender Ionenstärke. Der Größtfehler liegt bei allen Werten bei ± 0.0002 ml/g.

$c(\text{NaBr})$	$(\partial n/\partial c)$
[mol/l]	[ml/g]
0	0.1506
0.0125	0.1512
0.0250	0.1503
0.0500	0.1512
0.0750	0.1520
0.1000	0.1515

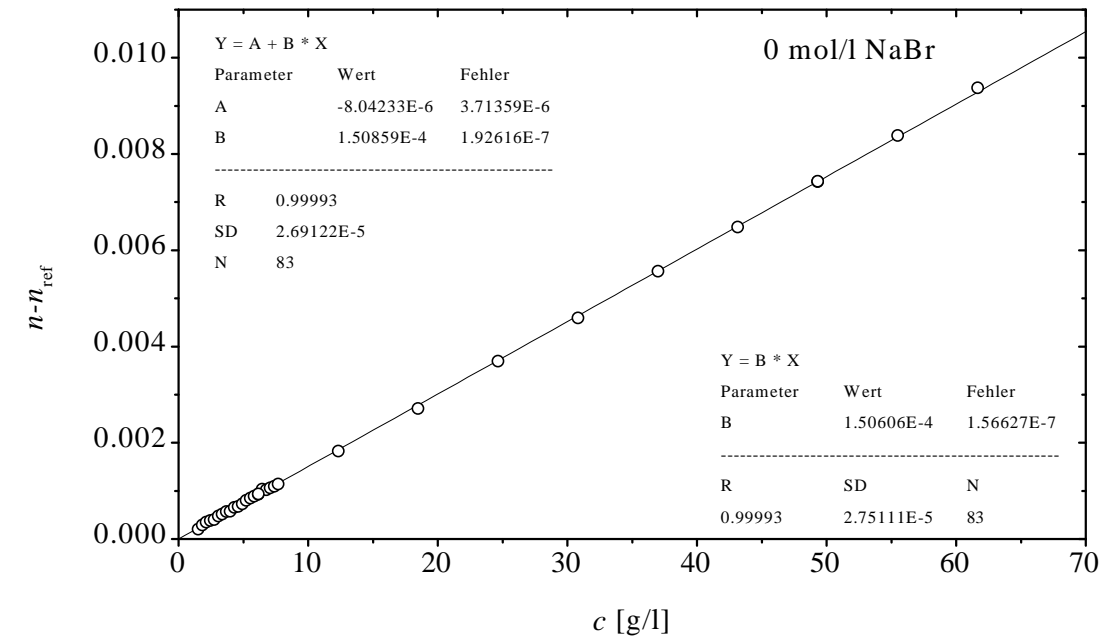


Abbildung 4.12: Brechungsindexunterschied als Funktion der Tensidkonzentration.

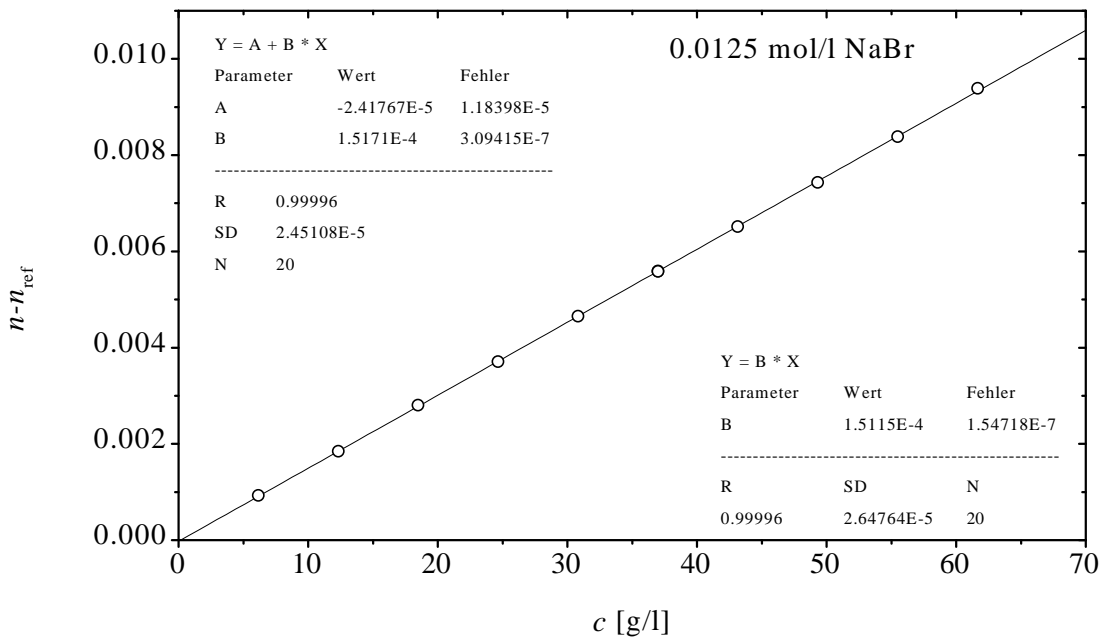


Abbildung 4.13: Brechungsindexunterschied als Funktion der Tensidkonzentration bei $c(\text{NaBr})=0.0125 \text{ mol/l}$.

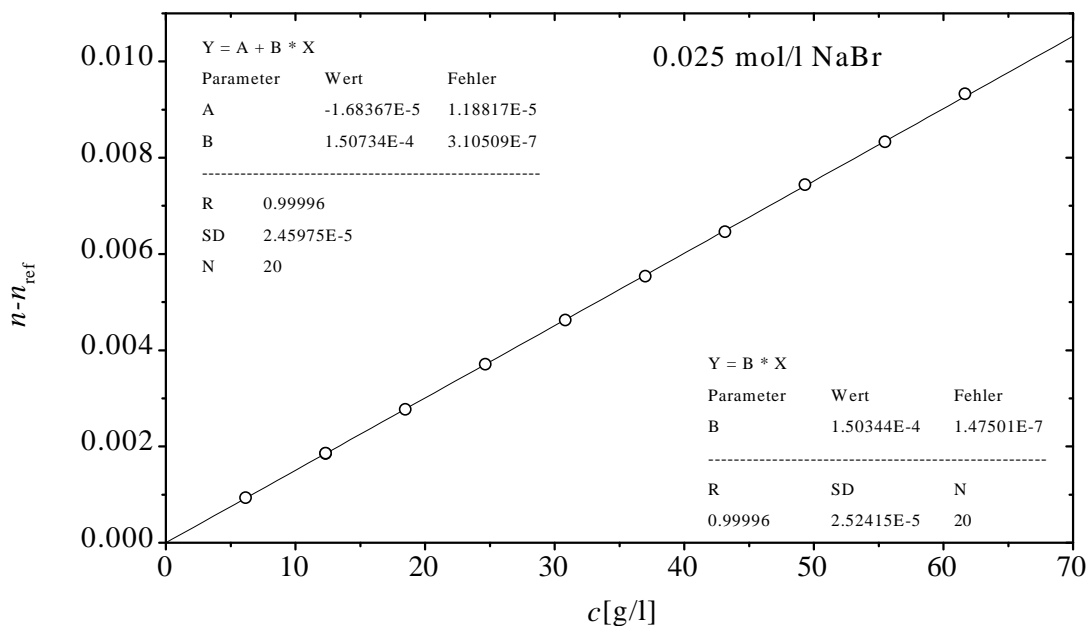


Abbildung 4.14: Brechungsindexunterschied als Funktion der Tensidkonzentration bei $c(\text{NaBr})=0.025 \text{ mol/l}$.

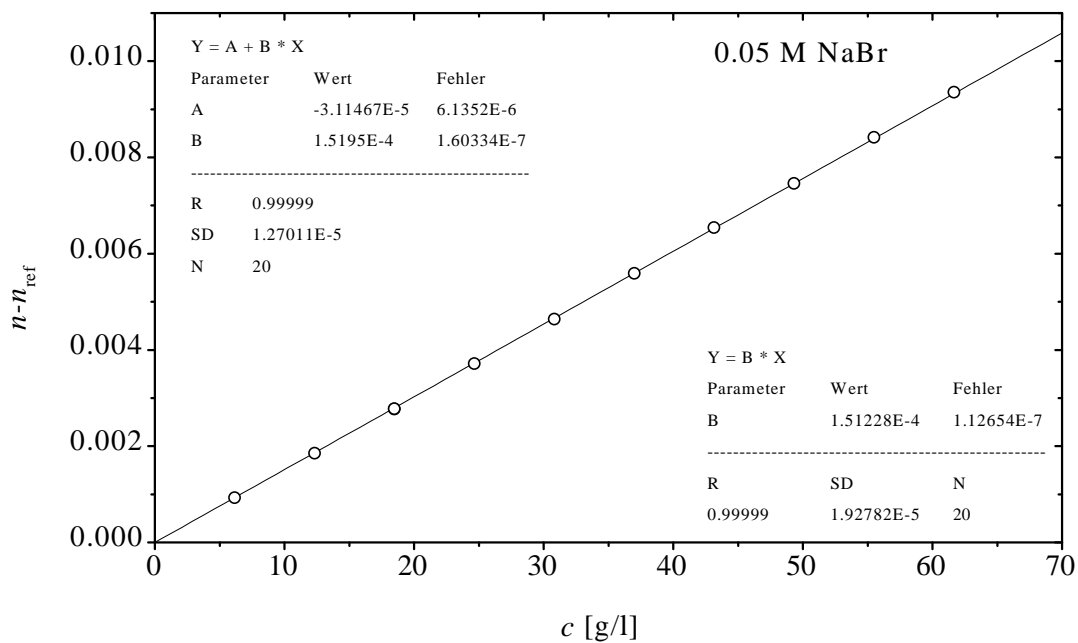


Abbildung 4.15: Brechungsindexunterschied als Funktion der Tensidkonzentration bei $c(\text{NaBr})=0.05 \text{ mol/l}$.

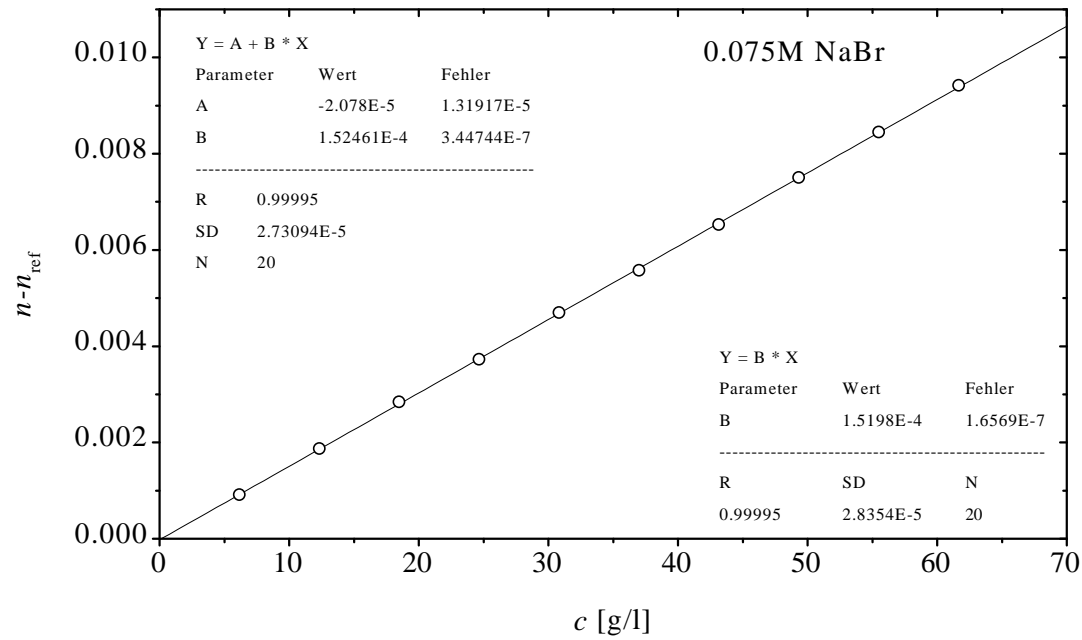


Abbildung 4.16: Brechungsindexunterschied als Funktion der Tensidkonzentration bei $c(\text{NaBr})=0.075 \text{ mol/l}$.

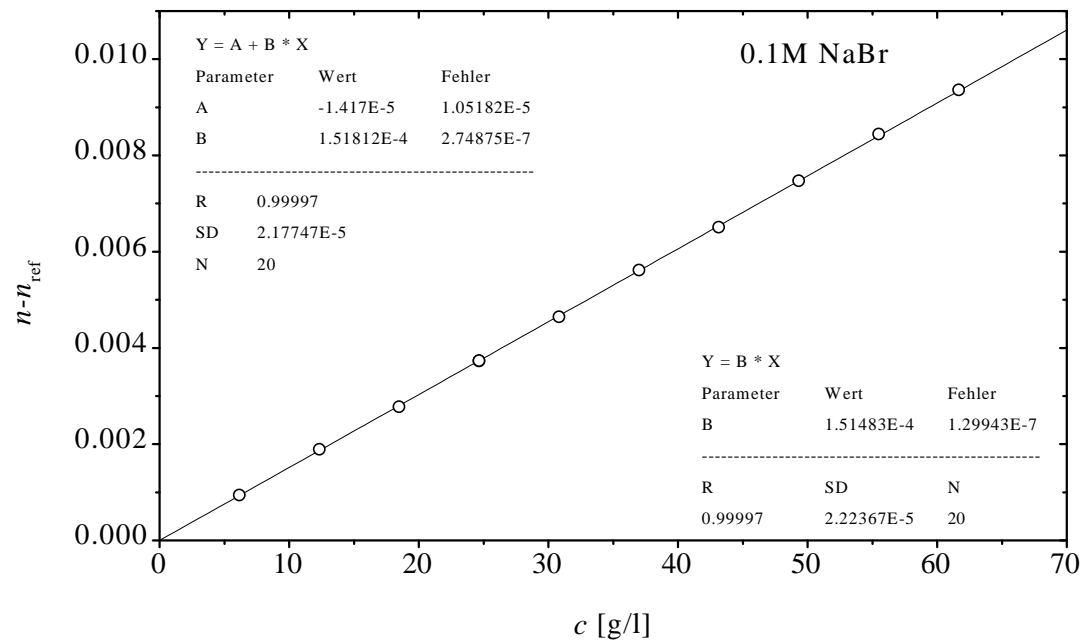


Abbildung 4.17: Brechungsindexunterschied als Funktion der Tensidkonzentration bei $c(\text{NaBr})=0.10 \text{ mol/l}$.

4.4.2 Variierender Alkoholanteil

Tabelle 4.14: Zusammenfassung der Brechungsindexinkremente für die Serien mit variierendem Alkoholanteil. Der Größtfehler liegt bei allen Werten bei ± 0.0002 ml/g.

n_T/n_A	$(\partial n/\partial c)$
	[ml/g]
8:0	0.1506
8:2	0.1615
8:4	0.1690
8:6	0.1770
8:8	0.1877

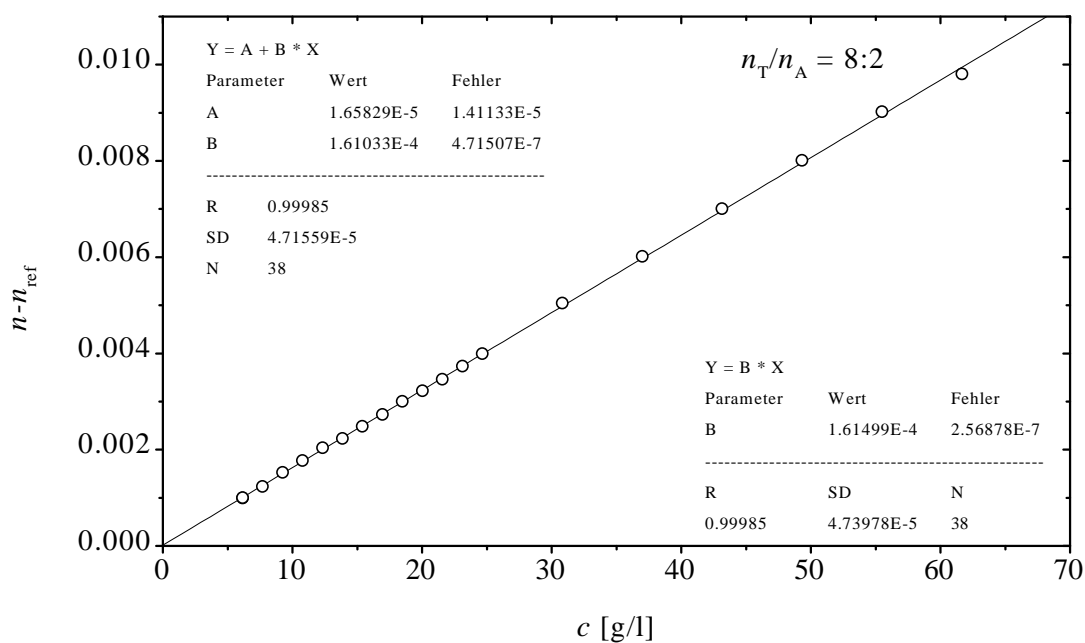


Abbildung 4.18: Brechungsindexunterschied als Funktion der Tensidkonzentration bei konstantem Stoffmengenverhältnis n_T/n_A .

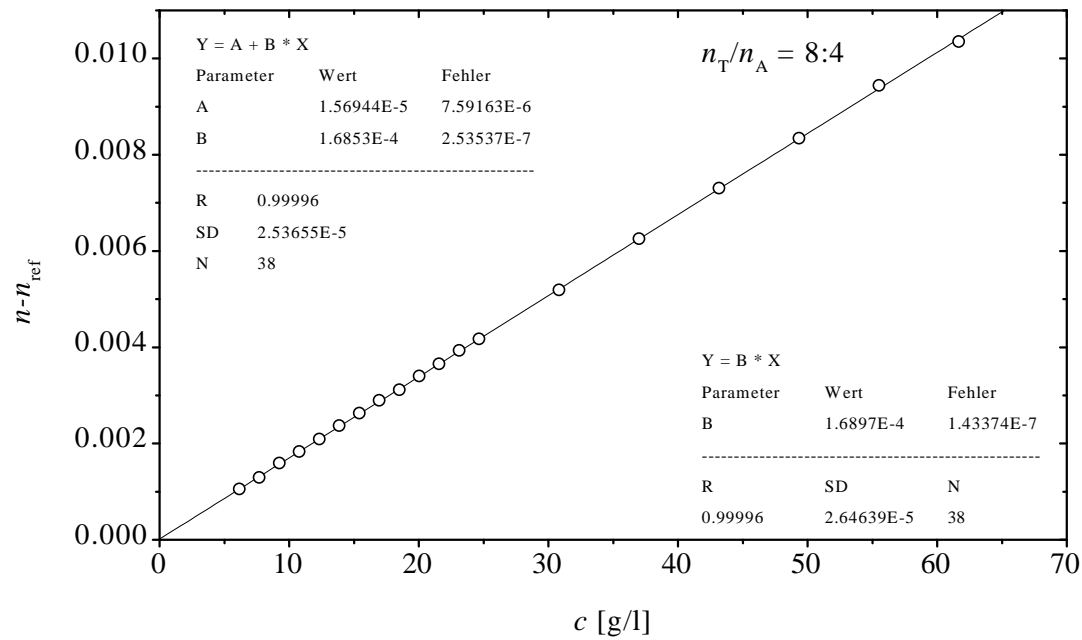


Abbildung 4.19: Brechungsindexunterschied als Funktion der Tensidkonzentration bei konstantem Stoffmengenverhältnis n_T/n_A .

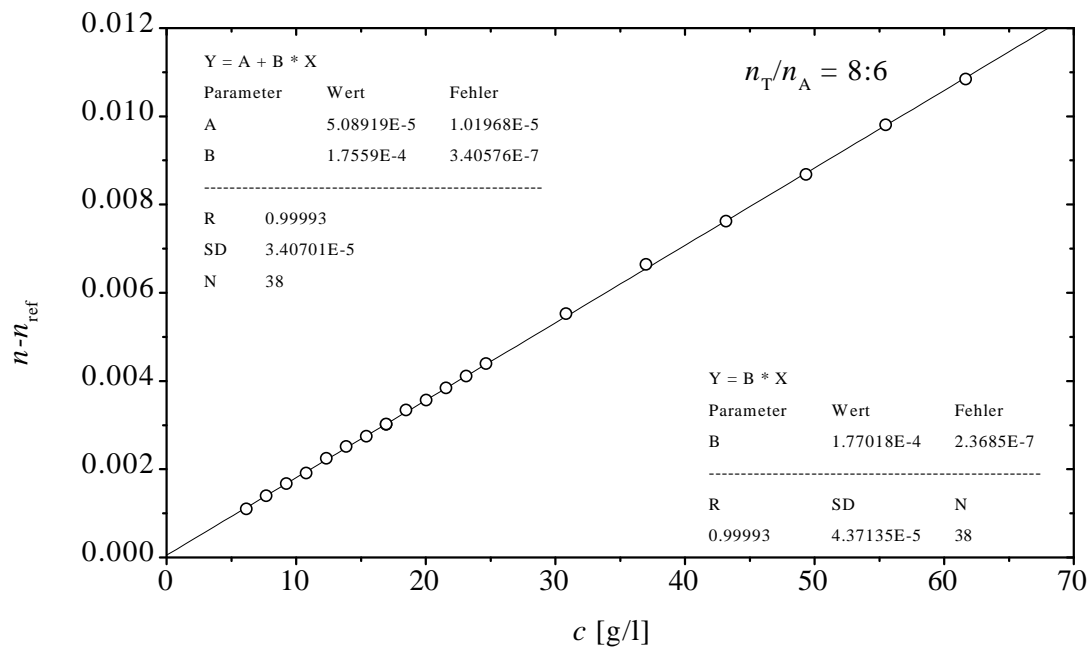


Abbildung 4.20: Brechungsindexunterschied als Funktion der Tensidkonzentration bei konstantem Stoffmengenverhältnis n_T/n_A .

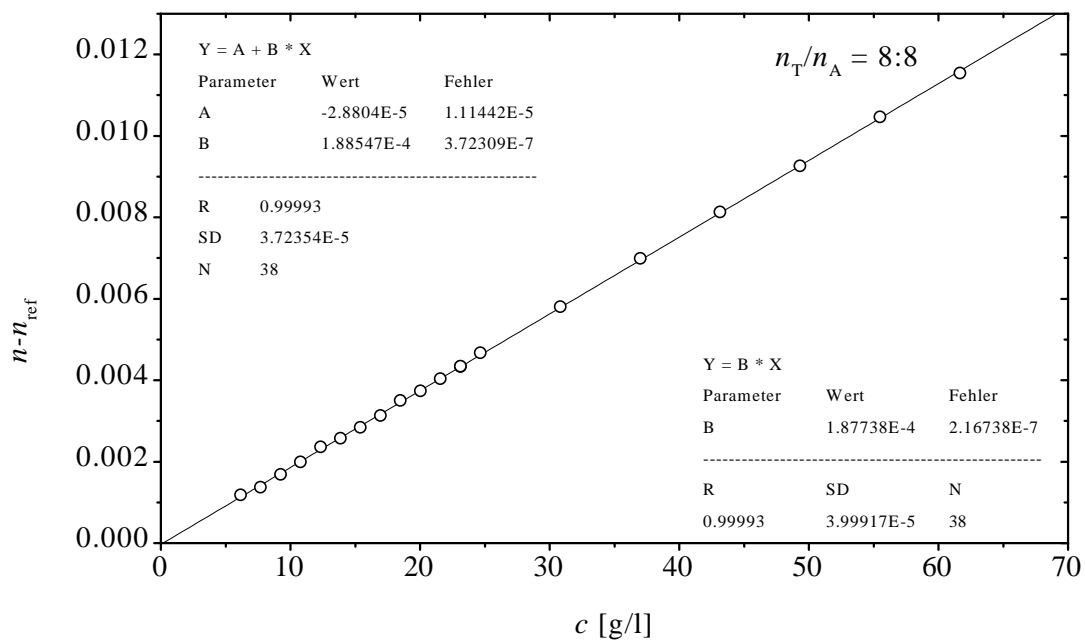


Abbildung 4.21: Brechungsindexunterschied als Funktion der Tensidkonzentration bei konstantem Stoffmengenverhältnis n_T/n_A .

4.5 Statische Lichtstreuung

In den folgenden Abbildungen werden die Ergebnisse der statischen Lichtstreuung dargestellt. Die Rayleigh-Verhältnisse wurden, wie in Abschnitt 1.3.4 beschrieben, berechnet. Die Auftragungen $K\Delta c/\Delta \mathcal{R}$ als Funktion von Δc wurden mit den Werten für die cmc aus Abschnitt 4.2 berechnet.

4.5.1 Variierende Ionenstärke

Abbildung 4.22 zeigt die Rayleigh-Verhältnisse der einzelnen Meßserien. Der deutliche Knick bei $c - cmc_1$ zeigt die cmc an. Aus den Achsenabschnitten und den Anfangssteigun-

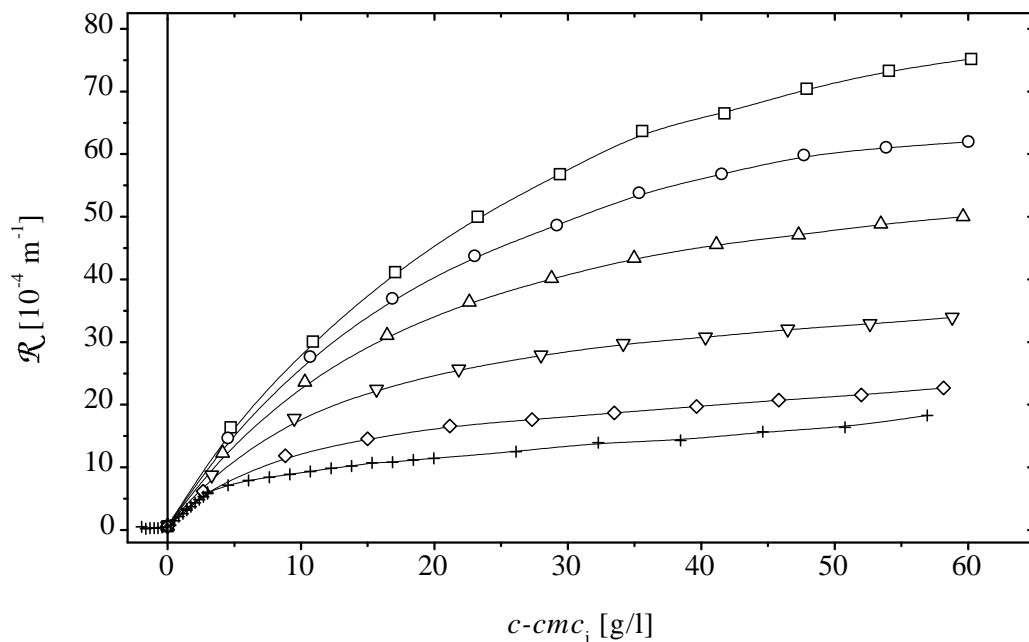


Abbildung 4.22: Rayleigh-Verhältnisse \mathcal{R} als Funktion von $\Delta c = c - cmc_1$. Von oben nach unten mit steigender NaBr-Konzentration. Die Linien sind Splines und dienen nur zur übersichtlicheren Darstellung.

gen von Auftragung 4.23 wurden mit der Methode von Anacker und Westwell (Abschnitt 2.2) die Aggregationszahlen N_{ag} , Mizelladungen p und Dissoziationsgrade α bestimmt. Allgemein bedeutet ein Anstieg der Kurven, daß die scheinbare Molmasse M_{app} abnimmt, bzw. der Strukturfaktor $S(0)$ Werte kleiner eins besitzt. Dies deutet wiederum auf repulsive Wechselwirkungen hin.

Tabelle 4.15: Ergebnisse der statischen Lichtstreuung der Systeme mit variierender Ionenstärke. N_{ag} steht für Aggregationszahl, p für Mizellladung und α für Dissoziationsgrad. $1/A$ ist die direkt aus dem Achsenabschnitt ermittelte Aggregationszahl ohne weiterer theoretischer Behandlung.

$c(\text{NaBr})$	N_{ag}	$1/A$	p	α
0	56	52	11	0.19
0.0125	63	59	12	0.19
0.0250	66	62	11	0.16
0.0500	71	67	11	0.16
0.0750	73	69	12	0.16
0.1000	77	72	12	0.16

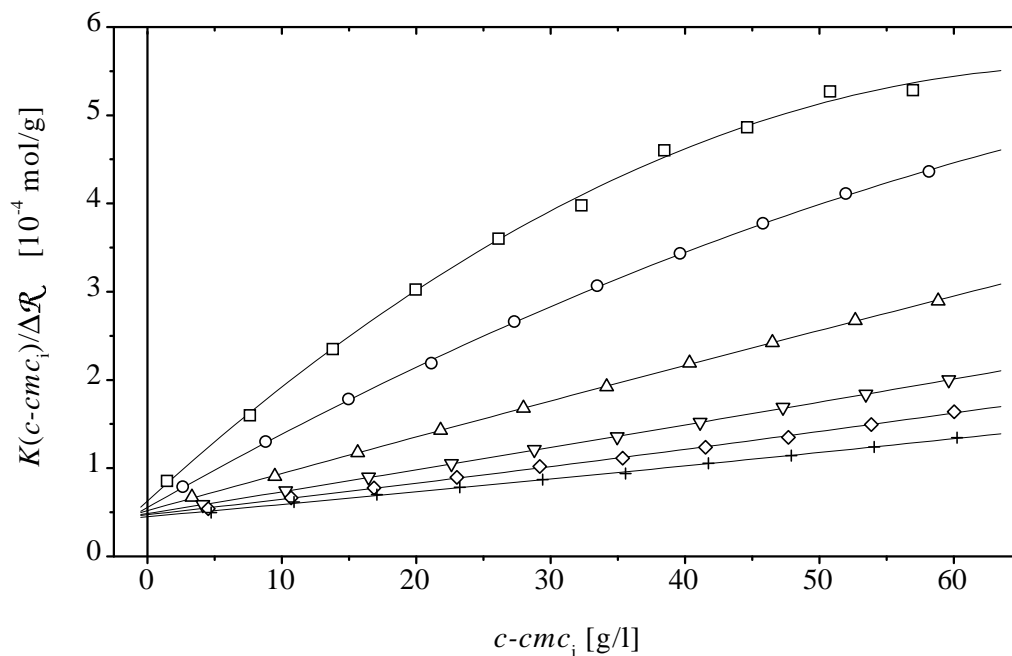


Abbildung 4.23: $K\Delta c/\Delta\mathcal{R}$ als Funktion von Δc . Von oben nach unten mit steigender NaBr-Konzentration (vgl. Tabelle 4.15). Die Linien sind Fitkurven.

4.5.2 Variierender Alkoholanteil

Abbildung 4.24 zeigt die Rayleigh-Verhältnisse für die Meßreihen mit $n_T/n_A=8:0-8:8$. Ab der Serie mit $n_T/n_A=8:4$ ist ein Wendepunkt bei Konzentrationen im Bereich von etwa 20 g/l festzustellen. Dieses Verhalten deutet auf einen geometrischen Phasenübergang hin, d.h. ein Übergang von eventuell kugelförmigen zu ellipsoidalen oder zylinderähnlichen Strukturen ist in Betracht zu ziehen.

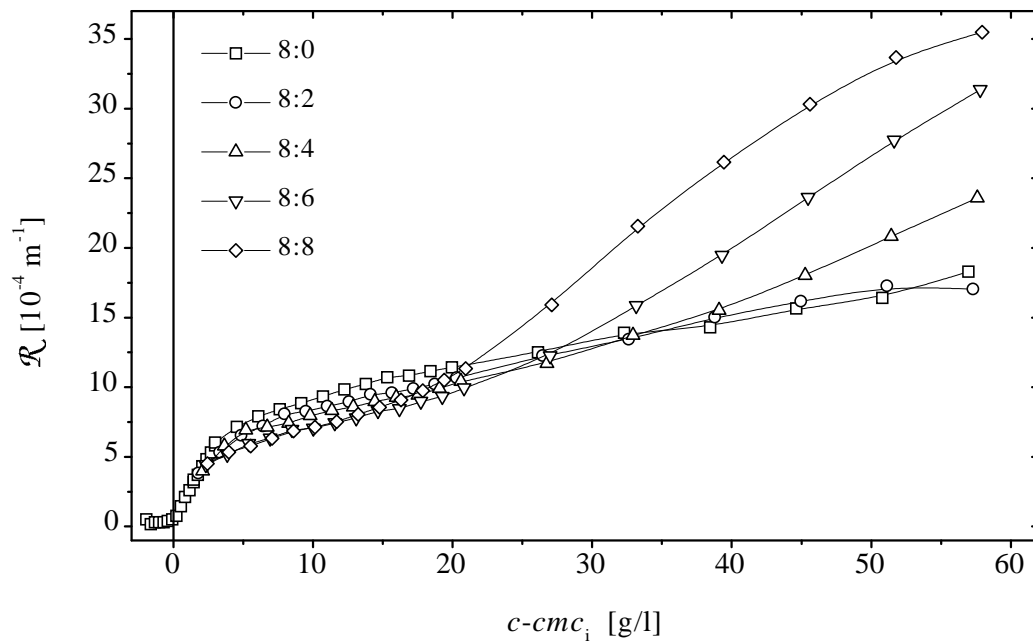


Abbildung 4.24: Rayleigh-Verhältnisse \mathcal{R} als Funktion von $\Delta c = c - cmc_i$. Die Linien sind Splines und dienen nur zur übersichtlicheren Darstellung.

Tabelle 4.16: Molmassen M_0 der Systeme $n_T/n_A=8:0-8:8$. Die Aggregationszahlen wurden mittels Division durch die Molmasse eines monomeren Tensidmoleküls M ohne Berücksichtigung des eventuell eingebauten Hexanols berechnet.

n_T/n_A	$M_0 [10^3 \text{ g/mol}]$	$M_0/M = N_{\text{ag}}$
8:0	15.94	52
8:2	15.21	49
8:4	15.88	52
8:6	17.77	58
8:8	19.38	63

Abbildung 4.25 zeigt die Auftragung der inversen scheinbaren molaren Masse als Funk-

tion von Δc . Die Veränderung im Kurvenverlauf mit steigendem Alkoholanteil ist offensichtlich. Der steigende Alkoholanteil führt zu einer Ausbildung eines lokalen Maximums. Die anschließende negative Steigung der Kurve läßt zwei Interpretationsmöglichkeiten zu. Die erste Möglichkeit wäre, daß attraktive Wechselwirkungen vorliegen, die zweite, daß eine Strukturänderung in der Lösung stattfindet, wie sie zum Beispiel bei einem Mizellwachstum der Fall ist. Demzufolge wurden nur die Meßpunkte vor den lokalen Maxima in der Anpassung berücksichtigt. Die Aggregationszahlen wurden aus den Achsenabschnitten berechnet. Die Methode von Anacker und Westwell würde die gleichen Achsenabschnitte liefern, jedoch unrealistische Ladungszahlen für die Mizelle.

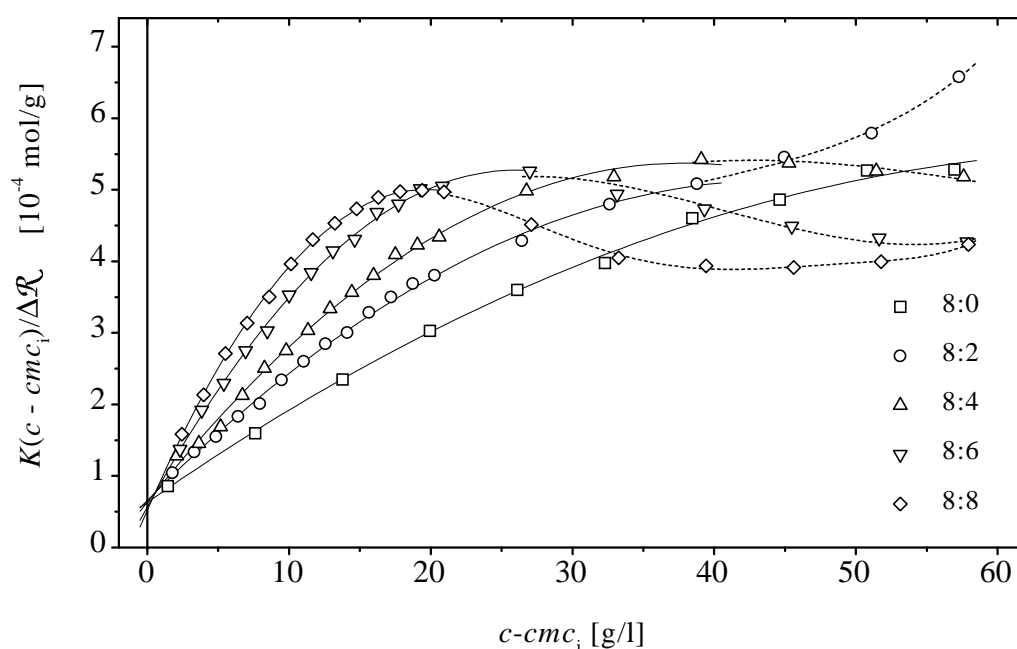


Abbildung 4.25: $K\Delta c/\Delta R$ als Funktion von Δc . Die durchgezogenen Linien sind Fitkurven, die gestrichelten Linien sind Splines zur übersichtlicheren Darstellung.

4.6 Dynamische Lichtstreuung

Die mit Hilfe der Kumulantenanpassung (Abschnitt 1.4.2) ermittelten Diffusionskoeffizienten sind im folgenden angegeben. Für die Auftragungen wurden auch hier wieder die oben angegebenen kritischen mizellaren Konzentrationen verwendet. Die Achsenabschnitte liefern die wechselwirkungsfreien Diffusionskoeffizienten D_0 , woraus mit Hilfe von Gleichung 1.47 die hydrodynamischen Radien R_h berechnet wurden.

4.6.1 Variierende Ionenstärke

Abbildung 4.26 zeigt den Verlauf der scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} als Funktion von Δc . Der Einfluß der Zugabe von NaBr und damit der Erhöhung der Ionenstärke ist deutlich. Die Krümmung der Kurven nimmt, ebenso wie D_{app} , ab. Die Viskositäten, die zur Berechnung der hydrodynamischen Radien notwendig sind, wurden der Literatur entnommen [72], wobei angenommen wurde, daß der Einfluß gelöster Tensidmonomere vernachlässigbar ist.

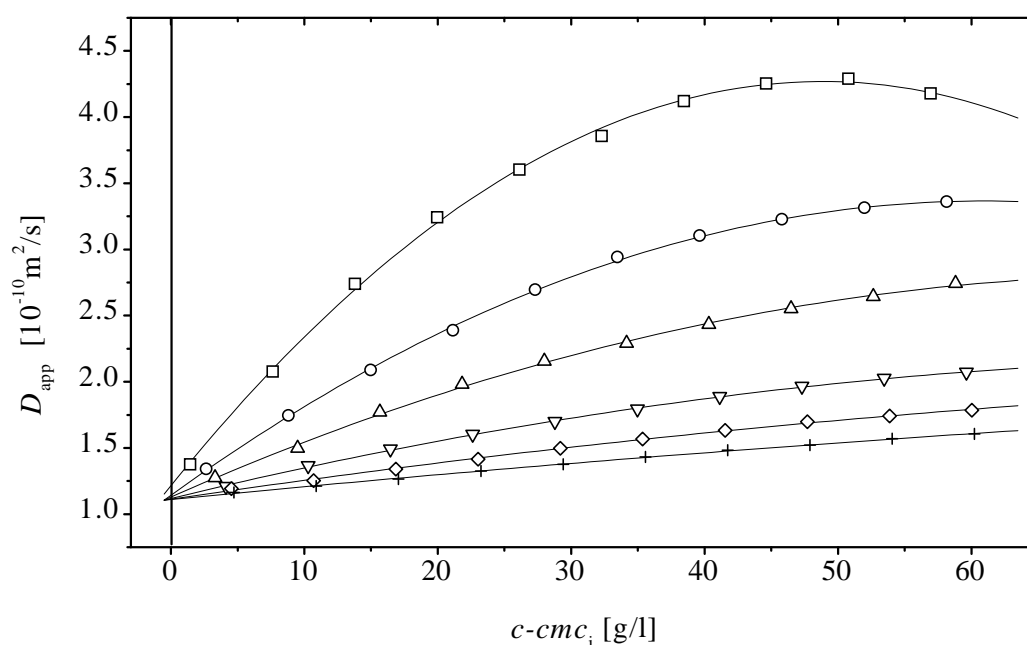


Abbildung 4.26: Scheinbare Diffusionskoeffizienten D_{app} als Funktion von Δc . Die durchgezogenen Linien sind Fitkurven. Von oben nach unten mit steigender NaBr-Konzentration.

Tabelle 4.17: Lösungsmittelviskositäten η_{lm} , Diffusionskoeffizienten D_0 und hydrodynamische Radien R_h der Systeme mit variierender Ionenstärke.

$c(\text{NaBr})$ [mol/l]	η_{lm} [mPas]	D_0 [$10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$]	R_h [nm]
0	0.8902	1.2155	1.60
0.0125	0.8908	1.1415	1.70
0.0250	0.8913	1.1284	1.72
0.0500	0.8924	1.1180	1.74
0.0750	0.8936	1.1123	1.75
0.1000	0.8947	1.1112	1.76

4.6.2 Variierender Alkoholanteil

Auftragung 4.27 zeigt einen zu den Ergebnissen der statischen Lichtstreuung analogen Verlauf. Auch hier kommt es wieder zu einer Ausbildung eines lokalen Maximums, das entweder durch eine entsprechende Veränderung in den hydrodynamischen bzw. statischen Wechselwirkungen oder durch eine Änderung der Mizellstruktur erklärt werden kann. Aus diesem Grund wurden nur Meßpunkte vor den lokalen Maxima für die Anpassung verwendet.

Zur Berechnung der hydrodynamischen Radien wurde eine konstante Viskosität des Lösungsmittels, gleich der des reinen Wassers, angenommen. Dies ist nicht ganz korrekt, da eine unbekannte Konzentration an gelöstem Alkohol, zusammen mit den gelösten Tensidmonomeren vorliegen. Allerdings sind bei den hier auftretenden Konzentrationen diese Einflüsse zu vernachlässigen.

Tabelle 4.18: Diffusionskoeffizienten D_0 und hydrodynamische Radien R_h der Systeme mit variierendem Alkoholanteil.

n_T/n_A	D_0 [$10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$]	R_h [nm]
8:0	1.2155	1.60
8:2	1.1016	1.76
8:4	1.0561	1.84
8:6	1.1112	1.75
8:8	1.0234	1.90

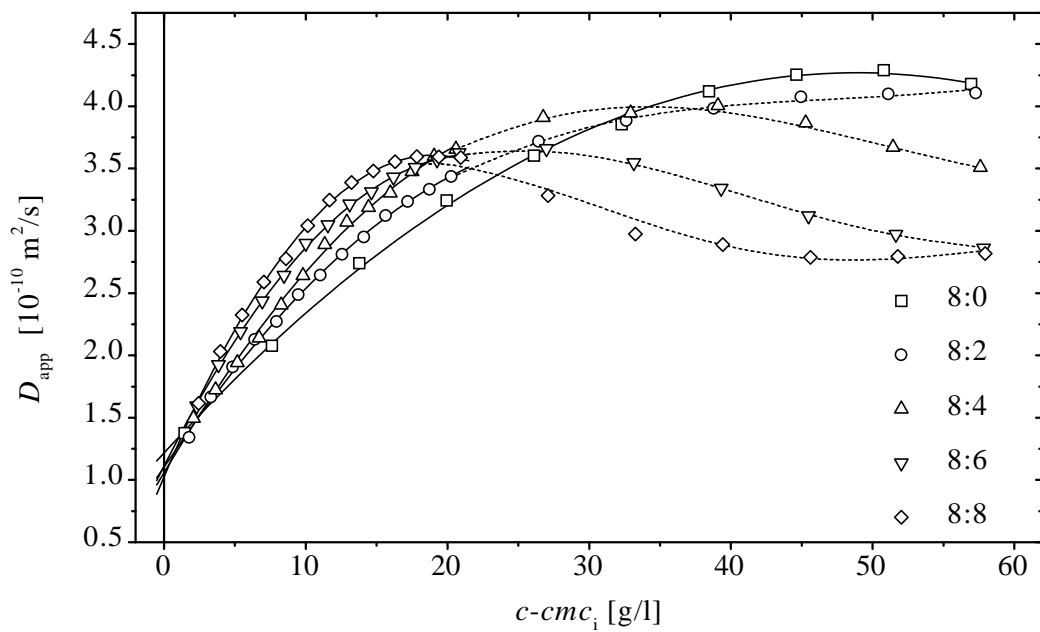


Abbildung 4.27: Scheinbare Diffusionskoeffizienten D_{app} als Funktion von Δc . Die durchgezogenen Linien sind Fitkurven, die gestrichelten Linien sind Splines zur übersichtlicheren Darstellung.

4.7 Kleinwinkelneutronenstreuung

In den folgenden Abschnitten werden die differentiellen Streuquerschnitte, also die auf das Streuvolumen normierten absoluten Streuintensitäten als Funktion des Streuvektors q , sowie die Ergebnisse der Rohdatenauswertung angegeben. Es wurden nach Möglichkeit Proben vermessen, die schon mittels Lichtstreuung untersucht wurden, um somit die Konsistenz der Methoden zu überprüfen und um einen tieferen Einblick in die untersuchten Systeme zu erhalten.

Wie sich herausstellte, sind die ternären Phasendiagramme von $C_{12}TAB/1$ -Hexanol/ H_2O bzw. $C_{12}TAB/1$ -Hexanol/ D_2O nicht gleich. Es zeigte sich, daß eine Mischung mit $n_T/n_A=8:8$ und einer Tensidkonzentration von 0.2 mol/l mit D_2O als Lösungsmittel zwei Phasen ausbildet, während sich mit H_2O als Lösungsmittel eine klare, homogene und farblose Lösung ergibt. Zu Klärung der Hintergründe dieses Verhaltens wären allerdings grundlegende Untersuchungen notwendig, wie sie im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich waren. Auch in der Literatur wird dieser Punkt im Zusammenhang mit der Untersuchung von mizellaren Systemen häufig nicht weiter berücksichtigt. Trotzdem kann nicht ausgeschlossen werden, daß prinzipiell zu den Lichtstreuungsergebnissen unterschiedliche Resultate die Folge sein können.

Der Verlauf der Streukurven in den Abbildungen 4.28-4.30 zeigt bei steigenden Konzentrationen die Ausbildung eines Strukturpeaks, der auf den Strukturfaktor und somit auf die Teilchenwechselwirkung und interpartikuläre Strukturierung in den Lösungen zurückzuführen ist. Bei bekanntem Strukturfaktor könnte der Formfaktor der Mizelle direkt ermittelt werden. Jedoch ist man in den meisten Fällen auf die umgekehrte Vorgehensweise angewiesen, d.h. man berechnet den Formfaktor einer Mizelle unter der Annahme einer bestimmten Geometrie und Zusammensetzung und bestimmt daraus den experimentellen Strukturfaktor.

4.7.1 C₁₂TAB/D₂O-Systeme

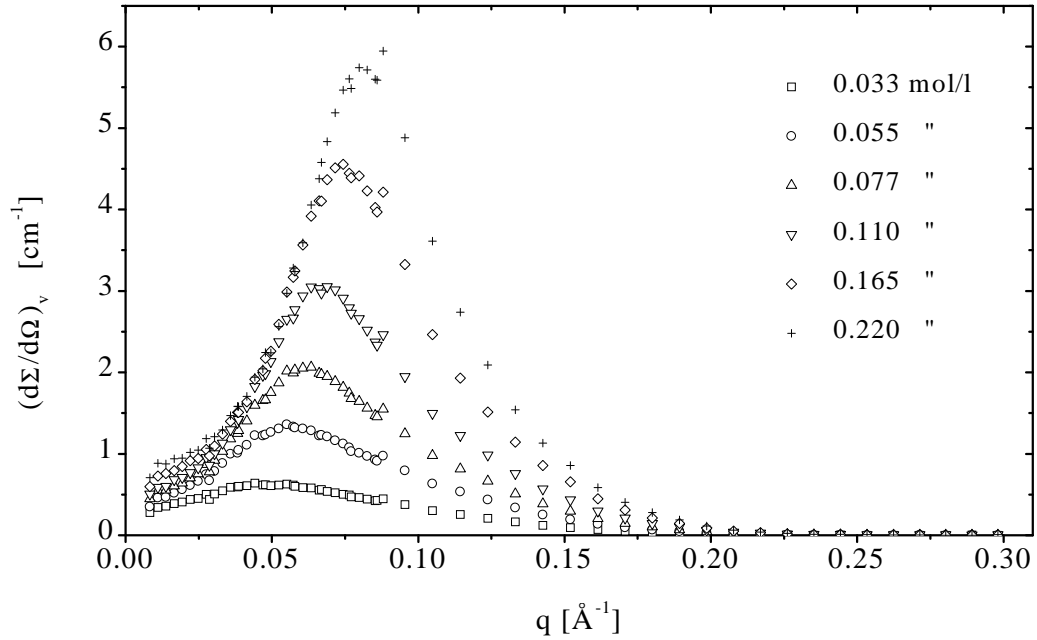


Abbildung 4.28: Intensität der Neutronenstreuung als Funktion des Streuvektors q . Gezeigt sind die Meßpunkte der Systeme 1a-6a (vgl. Tabelle 4.6).

Mit Hilfe der in den Abschnitten 2.3.1 und 2.3.2 angegebenen Gleichungen, konnten die folgenden Ergebnisse ermittelt werden:

Tabelle 4.19: Aus Kleinwinkelneutronenstreudaten ermittelte Werte für den Trägheitsradius R_g , den Kugelradius R_K und die Aggregationszahl N_{ag} der Meßreihe 1a-6a. Mit zunehmender Konzentration steigt die Ergebnisunsicherheit.

$c(\text{C}_{12}\text{TAB})$ [mol/l]	R_g [nm]	R_K [nm]	N_{ag}
0.033	1.79	2.32	53
0.055	1.81	2.33	64
0.077	1.82	2.35	69
0.110	1.83	2.37	78
0.165	1.86	2.39	86
0.220	1.87	2.42	92

4.7.2 C₁₂TAB/1-Hexanol-Systeme in D₂O

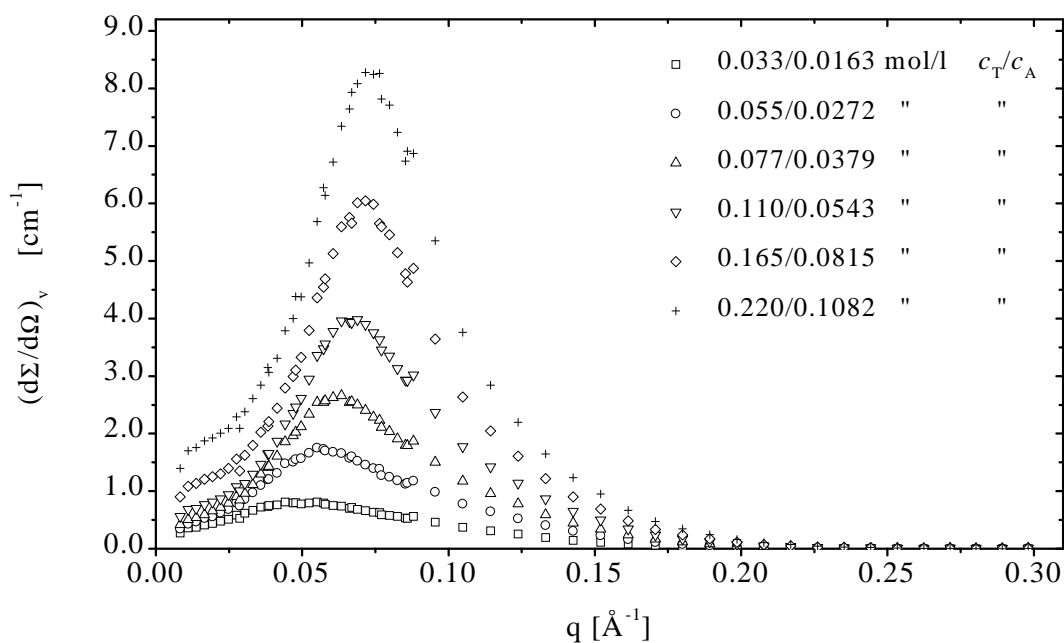


Abbildung 4.29: Intensität der Neutronenstreuung als Funktion des Streuvektors q . Gezeigt sind die Meßpunkte der Systeme 7a-12a ($n_T/n_A = 8:4$, vgl. Tabelle 4.7).

Tabelle 4.20: Aus Kleinwinkelneutronenstreudaten ermittelte Werte für den Trägheitsradius R_g und den Kugelradius R_K der Meßreihe 7a-12a. Mit zunehmender Konzentration steigt die Ergebnisunsicherheit.

$c(\text{C}_{12}\text{TAB})$	R_g	R_K
[mol/l]	[nm]	[nm]
0.033	1.79	2.32
0.055	1.80	2.32
0.077	1.81	2.34
0.110	1.83	2.36
0.165	1.84	2.37
0.220	1.84	2.37

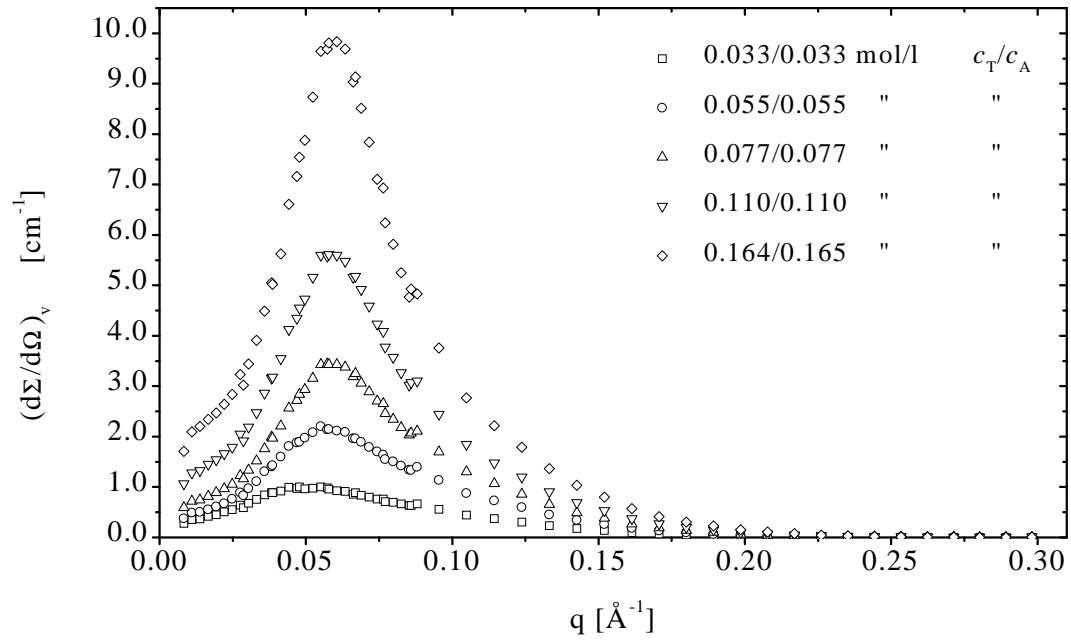


Abbildung 4.30: Intensität der Neutronenstreuung als Funktion des Streuvektors q . Gezeigt sind die Meßpunkte der Systeme 13a-17a ($n_T/n_A = 8:8$, vgl. Tabelle 4.8).

Tabelle 4.21: Aus Kleinwinkelneutronenstreudaten ermittelte Werte für den Trägheitsradius R_g und den Kugelradius R_K der Meßreihe 13a-17a. Mit zunehmender Konzentration steigt die Ergebnisunsicherheit.

$c(\text{C}_{12}\text{TAB})$	R_g	R_K
[mol/l]	[nm]	[nm]
0.033	1.76	2.27
0.055	1.79	2.31
0.077	1.79	2.30
0.110	1.76	2.27
0.164	1.75	2.26

4.7.3 Kontrastvariationsexperimente

Wie schon beschrieben wurde, ist man prinzipiell in der Lage, mit Hilfe von Kontrastvariationsexperimenten, Aggregationszahlen von Mizellen direkt zu bestimmen. Für die beiden Serien mit $n_T/n_A = 8:0$ und $8:8$ wurde dies durchgeführt. Gemäß Gleichung 2.12 wurden die Auftragungen in Abbildung 4.31 erstellt. Während für das System ohne Alkohol eine Aggregationszahl von 53 ± 3 ermittelt wurde, kann für die Meßreihe mit Hexanol keine Aggregationszahl angegeben werden, da die Streulängendichte der Mizelle durch eine unbekannte Menge eingebauten Alkohols entscheidend verändert wird und somit nicht mehr auf die Zusammensetzung der Mizelle rückgeschlossen werden kann. Festzuhalten bleibt, daß für die Serie mit Hexanol ein niedrigerer Achsenabschnitt bestimmt wurde.

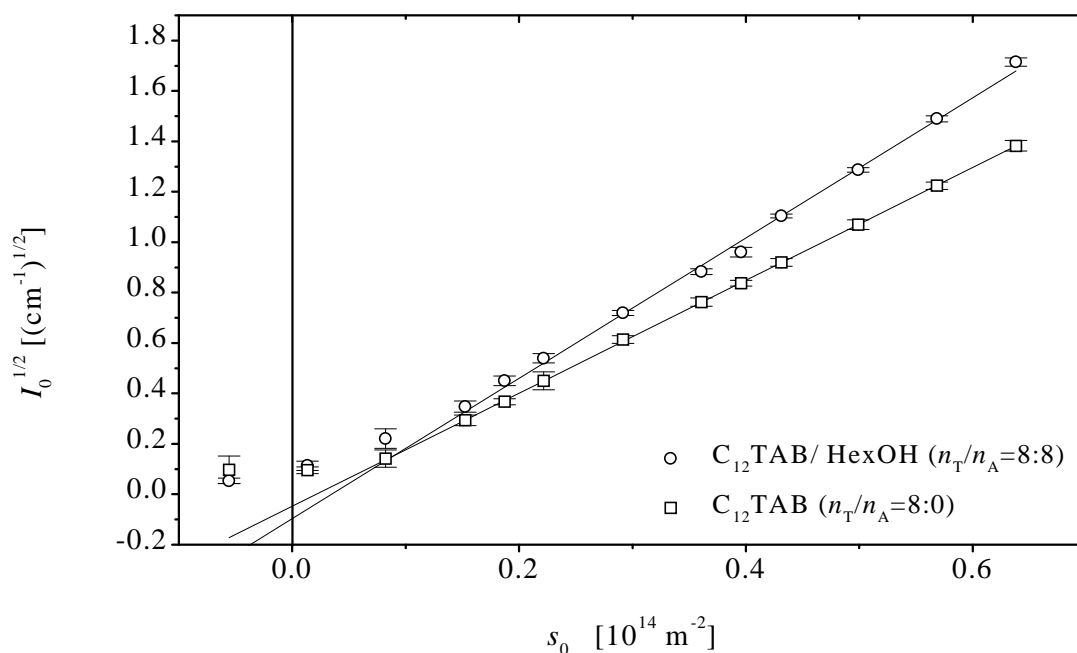


Abbildung 4.31: Neutronenstreuintensität I_0 als Funktion der Lösungsmittelstreulängendichte s_0 für die Meßreihen mit $n_T/n_A = 8:0$ bzw. $8:8$ mit konstanter Tensidkonzentration (vgl. Tabellen 4.9, 4.10, 4.11). Die Auftragung erfolgte nach Gleichung 2.12.

4.7.4 Numerische Guinier-Analyse

$C_{12}AO/1$ -Hexanol/ D_2O -Systeme

Die Streuintensitäten von $C_{12}AO/1$ -Hexanol/ D_2O -Lösungen (vgl. Tabelle 4.12) wurden nach den in Abschnitt 2.3.1 angeführten Zusammenhängen ausgewertet. Dabei steht man vor der Aufgabe, eine Summe von Exponentialfunktionen an die Meßpunkte anzupassen. Für die Berechnungen wurde das Programmpaket Contin 2DP von Provencher [73, 74] verwendet. Dabei handelt es sich um ein Programm zur Lösung linearer Integralgleichungen, das in der Regel zur Berechnung kontinuierlicher Verteilungen von Relaxationszeiten, Molekulargewichten, etc. verwendet wird. Der Quellcode ist in Fortran geschrieben und frei verfügbar.

Das Ergebnis der Analyse der in Abbildung 4.32 gezeigten Meßdaten bestätigt die Ergebnisse von Imae [75]. Die Auftragungen 4.33 und 4.34 zeigen die Guinier-Auftragung der Meßpunkte und der Ausgleichskurve, sowie die Verteilung der Teilchenradien R_K der als kugelförmig betrachteten Teilchen. Für die Anpassung wurden, bis auf stark schwankende Punkte bei hohen q -Werten, alle Meßpunkte verwendet. Von einem zunächst relativ monodispersen Teilchensystem, bildet sich, bei Zugabe von Hexanol, ein zweite Verteilung von Teilchengrößen aus. Imae interpretiert das in der Weise, daß mit steigendem Hexanol-Anteil Aggregate entstehen, die im Inneren mit Alkohol gefüllt sind.

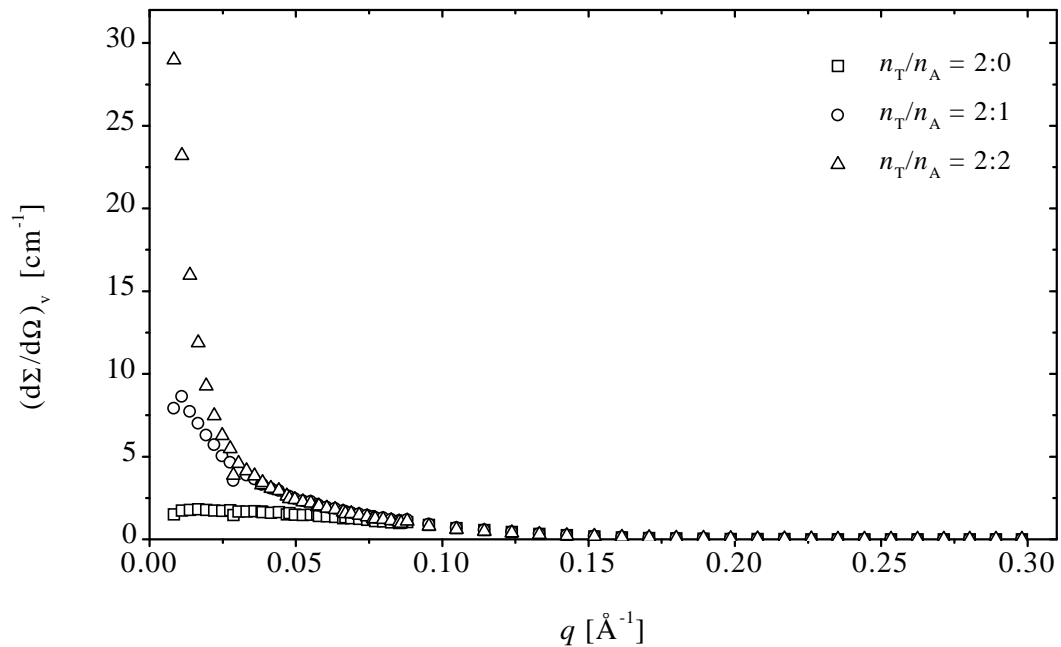


Abbildung 4.32: Absolute Streuintensitäten von $C_{12}AO/1$ -Hexanol/ D_2O -Mischungen.

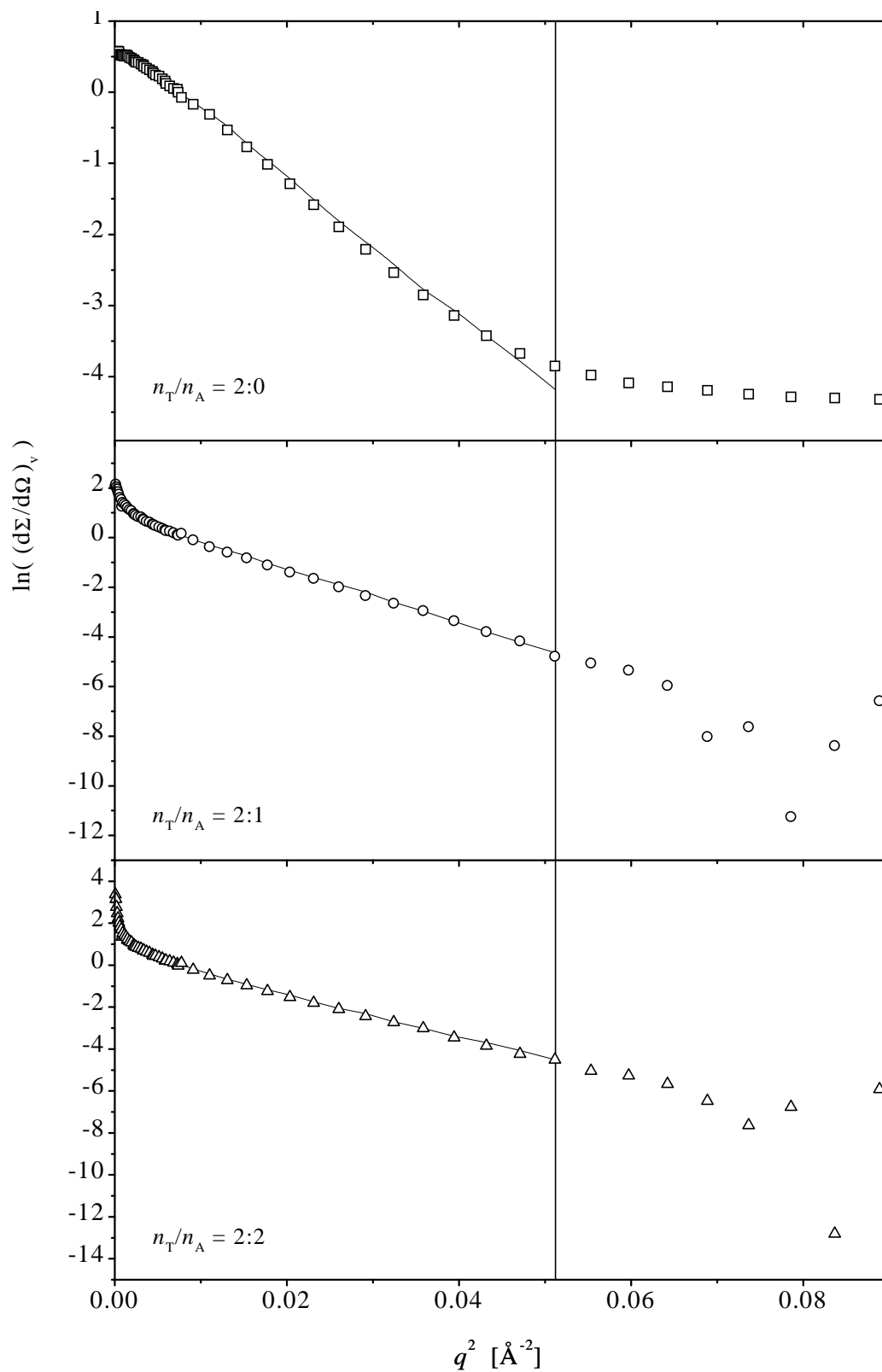
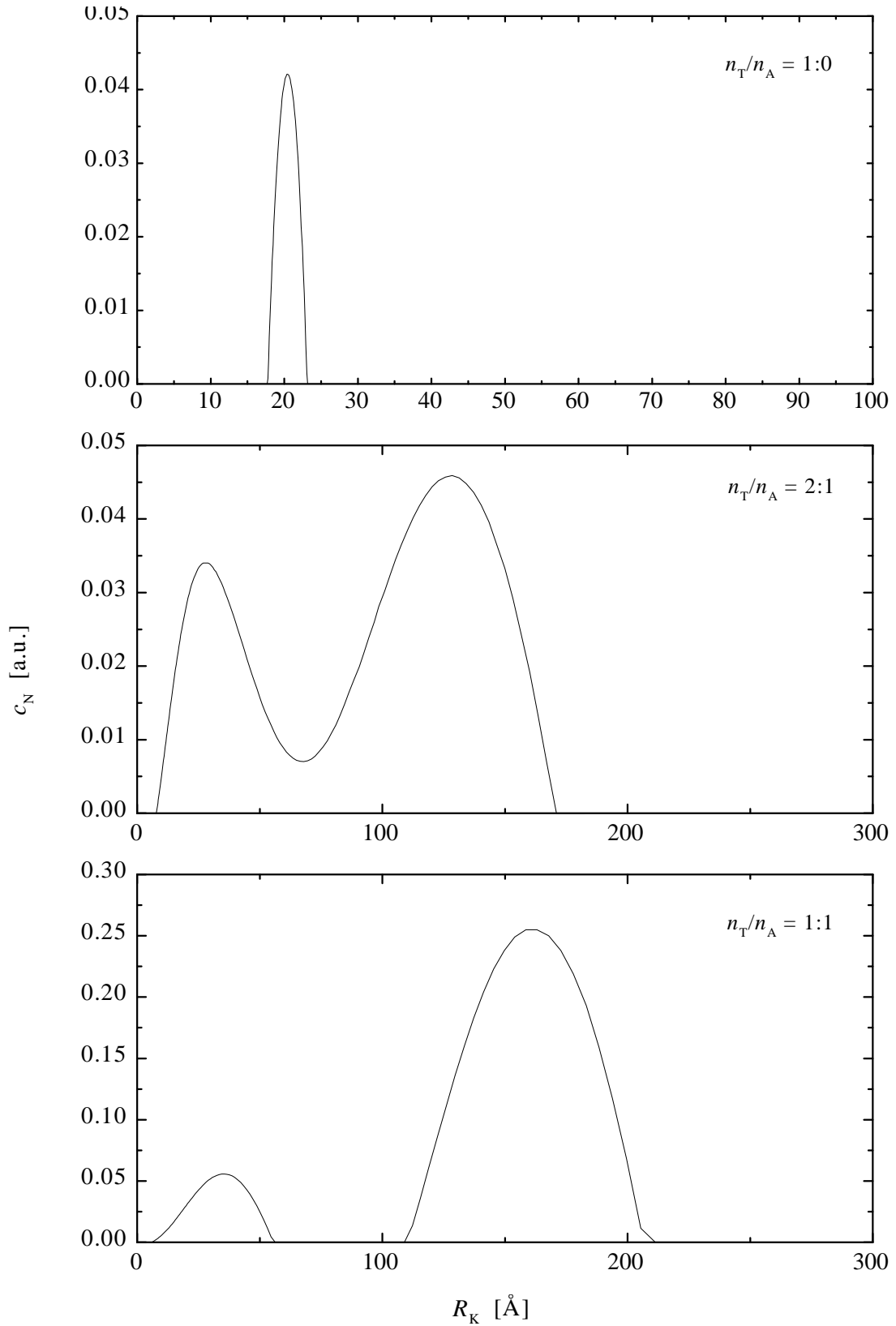


Abbildung 4.33: Guinier-Auftragung der Meßpunkte und der Ausgleichskurve (C₁₂AO/1-Hexanol/D₂O).

Abbildung 4.34: Ergebnis der Guinier-Analyse (C₁₂AO/1-Hexanol/D₂O).

C₁₂TAB/1-Hexanol/D₂O-Systeme

Wertet man die Lösungen 2a, 8a und 14a nach obiger Methode aus, so erhält man die in Abbildung 4.35 gezeigten Ausgleichskurven. Die Tensidkonzentrationen liegen jeweils bei ca. 0.05 mol/l. Damit werden Einflüsse des Strukturfaktors, die bei höheren Konzentrationen verstärkt wirksam werden, vernachlässigbar. Punkte bei höheren q -Werten werden auch hier nicht berücksichtigt. Die weiteren Meßdaten werden gut beschrieben. Die Stoffmengenverhältnisse Tensid/Alkohol c_T/c_A sind in den Abbildungen angegeben. Offensichtlich nimmt die Weite der Verteilung bei steigendem Hexanol-Anteil zu. Die

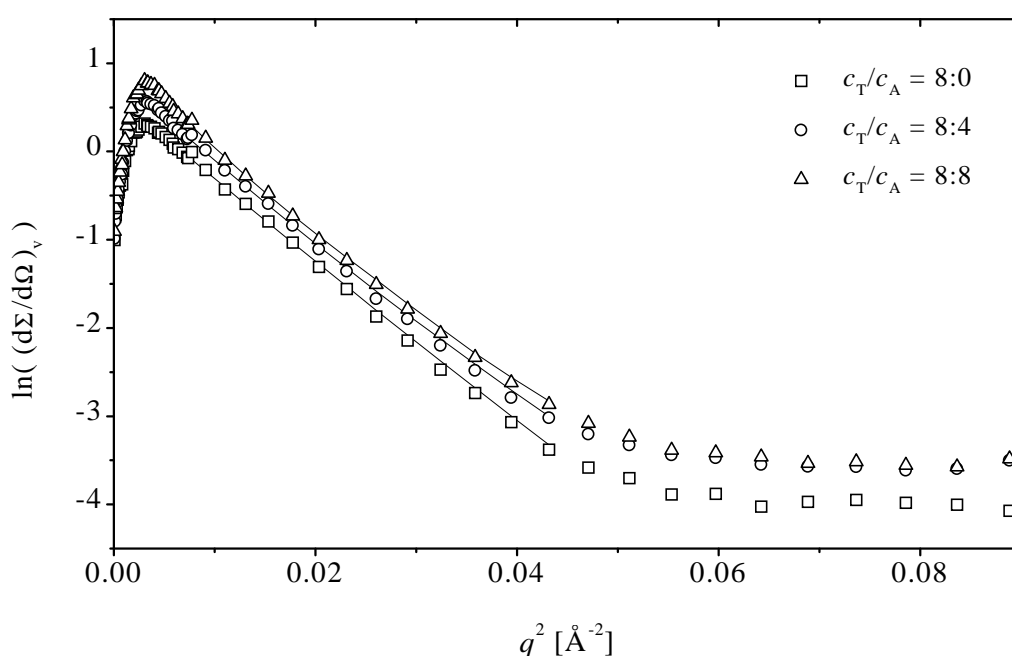


Abbildung 4.35: Guinier-Auftragung der Meßpunkte und der Ausgleichskurve.

Mittelwerte liegen im Bereich von ca. 20 \AA und stimmen mit den Ergebnissen einer einfach-exponentiellen Anpassung überein.

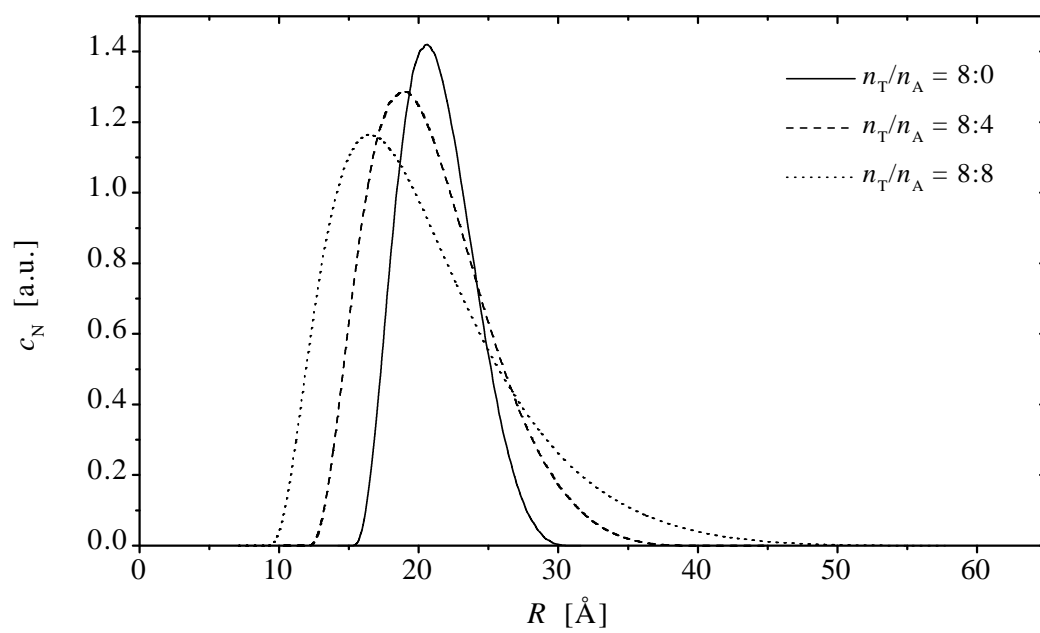


Abbildung 4.36: Ergebnis der Guinier-Analyse ($C_{12}TAB/1$ -Hexanol/ D_2O).

Kapitel 5

Diskussion

Die Abhängigkeit der Größe, Aggregationszahl und des Dissoziationsgrades von Mizellen des kationischen Tensids Dodecyltrimethylammoniumbromid von der mizellaren Konzentration, der Ionenstärke und vom Stoffmengenverhältnis Tensid/Alkohol wurde untersucht. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse aus Leitfähigkeits-, Lichtstreu- und Neutronenstreuungsmessungen zusammengefasst, mit Daten aus der Literatur verglichen und diskutiert.

5.1 Das Verhalten der *cmc*

Die *cmc* ist einer der grundlegendsten Parameter die zur korrekten Auswertung und Interpretation von Lichtstreudaten, aber auch von Daten, die mit anderen Methoden ermittelt wurden, notwendig sind. In der Literatur wird die *cmc* zum Teil unterschiedlich definiert [76]. In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, daß die *cmc* die Tensidkonzentration ist, an der der Gradient einer physikalischen Eigenschaft einer Tensidlösung, wie zum Beispiel Leitfähigkeit oder Oberflächenspannung, als Funktion der Tensidkonzentration eine maximale Änderung erfährt. Hierbei handelt es sich um die gebräuchlichste Definition, wobei aber schon deutlich wird, daß die Angabe eines Wertes für die *cmc* nicht eindeutig ist, da, wie Tabelle 5.1 zeigt, in gewissem Umfang mit einer Abhängigkeit von der zur Bestimmung verwendeten Methode gerechnet werden muß. Es zeigt sich, daß die *cmc* somit mit einer Unsicherheit von nahezu 10% behaftet ist, wenn man den letzten Wert in der Tabelle nicht berücksichtigt. Auf die daraus folgenden Konsequenzen wird später noch eingegangen.

Innerhalb einer homologen Reihe von Tensiden, z.B. vom Typ C_m TAB, zeigt die *cmc* ein Verhalten, das mit

$$\log cmc = -a \cdot m + b \quad (5.1)$$

beschrieben werden kann [81, 82]. Dabei entspricht m der Anzahl an Kohlenstoffatomen der Alkylkette. Das bedeutet, das mit zunehmender Länge der hydrophoben Kette die *cmc* abnimmt. Für C_{14} TAB werden Werte im Bereich von $3.3 - 3.6 \cdot 10^{-3}$ mol/l und für C_{10} TAB ein Wert von $66.1 \cdot 10^{-3}$ mol/l [77, 82] angegeben. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert von $15.3 \cdot 10^{-3}$ mol/l liegt, wie zu erwarten war, dazwischen.

Tabelle 5.1: Mit verschiedenen Methoden bestimmte Literaturwerte für die *cmc* von C₁₂TAB.

<i>cmc</i> [10 ⁻³ mol/l]	Methode	Quelle
14.5	Leitfähigkeitsmessung	[69]
15.8	Leitfähigkeitsmessung	[77]
14.45	Messung der Oberflächenspannung	[77]
13.3	Messung der Oberflächenspannung	[78]
14.6	Dichtemessung	[79]
17.85	Kalorimetrie	[77]
13.5	UV-Spektroskopie	[80]

Daneben beeinflussen die Ionenstärke und das Vorhandensein etwaiger zusätzlicher Komponenten, wie Alkohole, das Aggregationsverhalten von Tensiden [50,83]. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen in Abschnitt 4.2 zeigen, daß in beiden Fällen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, eine Erniedrigung der *cmc* sowohl durch Zugabe von NaBr als auch von 1-Hexanol erfolgt. Ähnliche Beobachtungen wurden auch an anderen ionischen Tensiden gemacht [8].

Dieses Verhalten wird dadurch erklärt, daß durch die Erhöhung der Ionenstärke *I* wegen

$$\kappa = \left(\frac{2 \cdot N_A \cdot e_0^2 \cdot I}{\epsilon \epsilon_0 \cdot k_B \cdot T} \right)^{1/2}, \quad I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad (5.2)$$

die inverse Debye-Länge κ zu-, bzw. der Radius der Ionenwolke abnimmt. Dadurch werden die geladenen Kopfgruppen stärker abgeschirmt, was die Zusammenlagerung der hydrophoben Alkylketten erleichtert. e_0 ist dabei die Elementarladung, z_i die Ladungszahl und c_i die molare Konzentration.

Im Falle der Zugabe von mittel- bis längerkettigen Alkoholen wird die Bildung von mizellaren Aggregaten dadurch unterstützt, daß diese Alkohole, wie z.B. 1-Hexanol, in Wasser zwar nur eine sehr geringe Löslichkeit aufweisen, aber aufgrund der polaren Hydroxylgruppe von ihrer Struktur her Amphiphilen ähnlich sind. Somit werden solche Kotoside in die Mizelle eingebaut, wo sie eine Art Separatorfunktion zwischen den sich abstoßenden Kopfgruppen übernehmen.

5.2 Lichtstreuung

5.2.1 Kritische Betrachtung der Lichtstreuergebnisse

Die statische Lichtstreuung ist eine analytische Methode, die häufig zur Molmassenbestimmung von Polymeren bzw. Biopolymeren verwendet wird [84]. Gegenüber mizellaren Lösungen besitzen diese makromolekularen Systeme den Vorteil, daß die Molmasse keine Funktion der Konzentration ist, wohingegen man ein Mizellwachstum mit steigender Tensidkonzentration zunächst nicht ausschließen kann. Die in Tabelle 4.15 und 4.16

angegebenen Aggregationszahlen wurden alle durch Extrapolation auf $c - cmc_i = 0$ bestimmt. Somit handelt es dabei um die Aggregationszahlen an der cmc . Findet ein Mizellwachstum mit steigender Tensidkonzentration statt, so führt dies zu einer Abnahme der Steigung einer Auftragung $K(c - cmc_i)/\Delta\mathcal{R}$ als Funktion von $c - cmc_i$ (vgl. Gleichung 1.31). Da aber bei Konzentrationen $c - cmc_i > 0$ nur die mit Wechselwirkungseffekten behaftete scheinbare Molmasse M_{app} bestimmt werden kann, ist eine klare Trennung der Einflußgrößen Mizellwachstum und Strukturfaktor nicht möglich. Eine korrekte Diskussion von Wechselwirkungsparametern ist demnach nur möglich, wenn entweder die genauen Molmassen der Mizellen mit Hilfe anderer Methoden bestimmt wurden, oder wenn ein Mizellwachstum ausgeschlossen werden kann.

Ein weiter Kritikpunkt ist, wie oben schon angedeutet, die relativ große Unsicherheit in der Bestimmung der cmc . Die Auswirkungen eines angenommenen Fehlers in der cmc von $\pm 5\%$ sind in Abbildung 5.1 gezeigt. Neben leichten Veränderungen in der Steigung

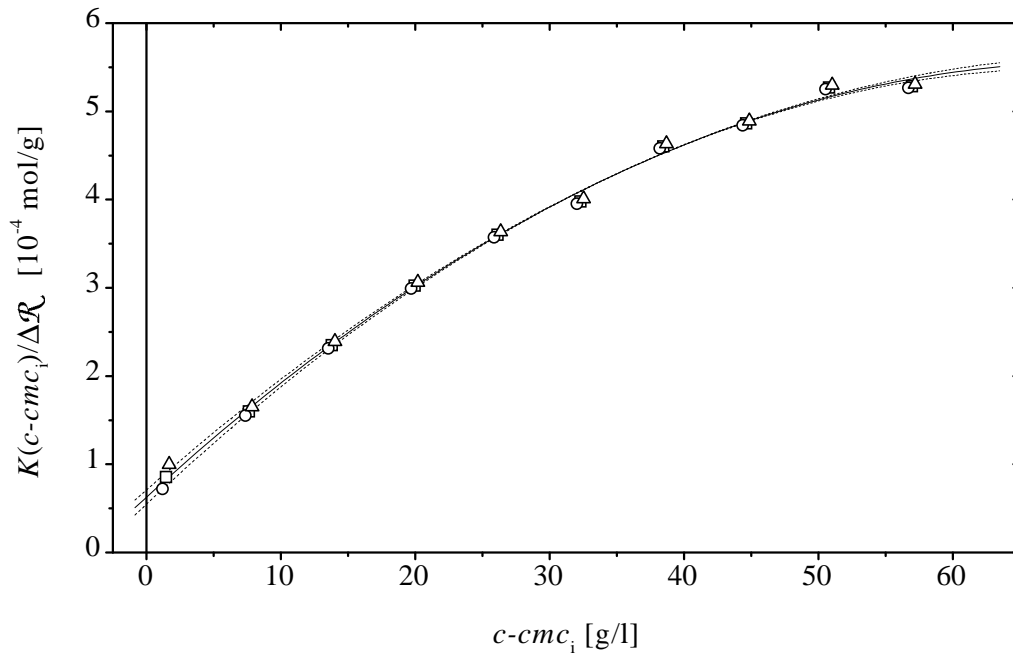


Abbildung 5.1: Einfluß des Fehlers der cmc auf die Ergebnisse der statischen Lichtstreuung. Die gestrichelten Linien geben die Kurvenverläufe bei einem Fehler der cmc von $+5\%$ bzw. -5% an.

der Ausgleichskurven, ist ein deutlich veränderter Achsenabschnitt zu erkennen, wobei die Verschiebung in der Größenordnung von 10% liegt. Der daraus resultierende Fehler in der Molmasse und dementsprechend in der Aggregationszahl liegt demnach ebenfalls in der Größenordnung von 10% . Berücksichtigt man noch die in Abschnitt 3.2.4 erwähnten Abweichungen der Referenzwerte für das Rayleigh-Verhältnis von Toluol, so wird deutlich, daß dieser Fehler als Untergrenze zu betrachten ist.

In der dynamischen Lichtstreuung sind die Auswirkungen des Fehlers der cmc auf das

Ergebnis des wechselwirkungsfreien Diffusionskoeffizienten D_0 ähnlich. Die davon mit Hilfe des Stokes'schen Gesetzes abgeleiteten Teilchenradien sind zusätzlich mit Fehlern behaftet. Da mit Lichtstreuungsmethoden die Form von kleinen Mizellen nicht ermittelt werden kann, beruhen die angegebenen hydrodynamischen Radien auf der Annahme, daß kugelförmige Teilchen untersucht wurden. Hinzu kommt, daß z.B. bei Zugabe von Alkohol die Lösungsmittelviskosität η_{lm} nicht mehr genau bekannt ist, da sicherlich ein unbekannter Teil des Alkohols im Lösungsmittel verbleibt und somit die Viskosität beeinflusst, während ein Teil in die Mizellen eingebaut wird.

5.2.2 Einfluß der Ionenstärke

Wie schon beim Verhalten der cmc erwähnt, ist das Aggregationsverhalten ionischer Tenside stark von Teilchenwechselwirkungen geprägt. Die Abbildungen 4.23 und 4.25 zeigen den Verlauf der inversen scheinbaren Molmasse $1/M_{app}$ bzw. des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} als Funktion der mizellaren Konzentration. Im Falle wechselwirkungsfreier Systeme, würden die Kurven einen waagrechten Verlauf zeigen und die scheinbaren Größen wären gleich denen, die auf $c - cmc_1 = 0$ extrapoliert wurden.

Die Anpassung der Meßreihen mit niedriger NaBr-Konzentration erfordert die Verwendung eines Polynoms zweiter Ordnung. Mit zunehmender NaBr-Konzentration und somit mit zunehmender Ionenstärke nimmt die Krümmung der Kurven ab, bis ein linearer Verlauf mit geringer Steigung erkennbar wird. Dieses Verhalten wurde auch bei anderen Tensiden beobachtet [17,85,86]. In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß natürlich die Mizellen selbst und auch die monomer gelösten Tensidmoleküle zur Ionenstärke beitragen. In erster Näherung kann man beim Vergleich der unterschiedlichen Meßserien diesen Anteil bei gleichen Tensidkonzentrationen als konstant betrachten, so daß die Änderung der NaBr-Konzentration entscheidend ist. Neben den Veränderungen im Kurvenverlauf ist erkennbar, daß der Achsenabschnitt mit steigender Ionenstärke sinkt. Dies deutet darauf hin, daß durch die Zugabe von NaBr ein Wachstum von Mizellen hervorgerufen wird (vgl. Abbildung 5.2). Die mit der Methode von Anacker und Westwell ermittelten Aggregationszahlen weichen systematisch von den direkt aus den Achsenabschnitten bestimmten Werten nach oben ab (vgl. Tabelle 4.15). Das zeigt, daß dieser Ansatz den Einfluß von Teilchenwechselwirkungen auf das Ergebnis der Extrapolation auf die Konzentration $c - cmc_1 = 0$ berücksichtigt. Geht man davon aus, daß nach Gleichung 1.31 der Zusammenhang

$$\frac{1}{M_{app}} = \frac{1}{M_0 \cdot S(0)} \quad (5.3)$$

gültig ist, so kann der in Abbildung 5.3 gezeigte Verlauf des Strukturfaktors $S(0)$ als Funktion der Teilchenkonzentration berechnet werden. Es wird deutlich, daß der Einfluß des Strukturfaktors mit steigender Partikelkonzentration zunimmt.

Die aus den wechselwirkungsfreien Diffusionskoeffizienten D_0 berechneten hydrodynamischen Radien R_h zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die aus den Molmassen M_0 berechneten Aggregationszahlen N_{ag} . Somit ist ein durch zunehmende Ionenstärke hervorgerufenen Mizellwachstum als sicher anzunehmen. Eine Bildung von fadenförmigen Strukturen kann jedoch ausgeschlossen werden [87].

In der Literatur werden, wie Tabelle 5.2 zeigt, zum Teil recht unterschiedliche Werte zu

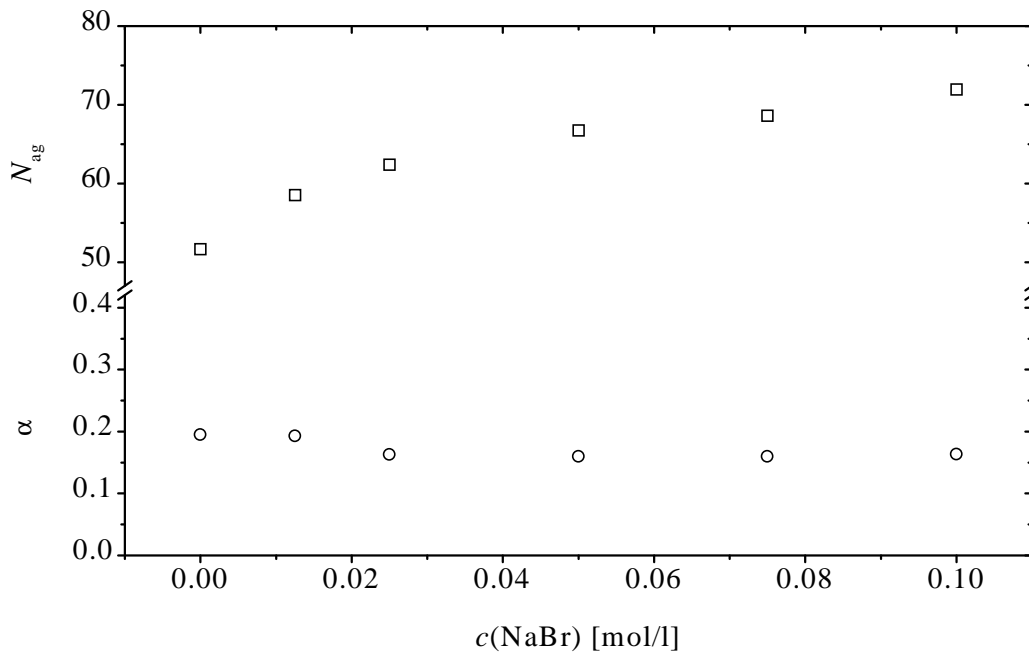


Abbildung 5.2: Verlauf der Aggregationszahl N_{ag} und des Dissoziationsgrades α von Mizellen als Funktion der NaBr-Konzentration.

den Aggregationszahlen angegeben. Während die Werte bei Temperaturen ungleich 25°C

Tabelle 5.2: Literaturwerte für die Aggregationszahl N_{ag} von C_{12}TAB -Mizellen. SLS = statische Lichtstreuung, SANS = Kleinwinkelneutronenstreuung.

System	Methode	N_{ag}	Quelle
$\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{H}_2\text{O}$	SLS	43	[66]
$\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{H}_2\text{O}/0.0175 \text{ M NaBr}$	SLS	71	[66]
$\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{H}_2\text{O}/0.05 \text{ M NaBr}$	SLS	76	[66]
$\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaBr}$	SLS	78	[66]
$\text{C}_{12}\text{TAB} 0.5 \text{ Gew.}\%/\text{D}_2\text{O}$	SANS, 40°C	37	[88]
$\text{C}_{12}\text{TAB} 1.0 \text{ Gew.}\%/\text{D}_2\text{O}$	SANS, 40°C	51	[88]
$\text{C}_{12}\text{TAB} 1.0 \text{ Gew.}\%/\text{D}_2\text{O}/1.0 \text{ M NaBr}$	SANS, 40°C	92	[88]
$\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{H}_2\text{O}/0.5 \text{ M NaBr}$	SLS	70-89	[49]
$\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{D}_2\text{O}$	NMR, 34.2°C	35-36	[89]
$\text{C}_{12}\text{TAB} 0.3 \text{ M}/\text{D}_2\text{O}$	SANS	75	[90]

nur bedingte Aussagekraft besitzen, wird deutlich, daß die Aggregationszahlen von 35 bis 89 in Abhängigkeit von der NaBr-Konzentration liegen können. Ein Anstieg der Aggregationszahl mit zunehmender Ionenstärke sowie mit steigender Tensidkonzentration

ist offensichtlich. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte liegen im Bereich von 52 bis 72 bzw. 56 bis 77 und befinden sich somit in Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Nach Gleichung 1.49 ist der scheinbare Diffusionskoeffizient D_{app} ebenfalls eine Funktion des Strukturfaktors. Zusätzlich wird aber die Teilchendiffusion noch von hydrodynamischen Wechselwirkungen beeinflusst, so daß der Faktor $H(0)$ berücksichtigt werden muß [91]. Nachdem aber $S(0)$ mit Hilfe der statischen Lichtstreuung bestimmt werden kann, ist man in der Lage, mit diesen Werten $H(0)$ zu berechnen. Abbildung 5.4 zeigt beispielhaft den Verlauf von $H(0)$ und $S(0)$ zusammen mit dem scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} als Funktion der mizellaren Konzentration. Es ist offensichtlich, daß mit steigender Mizellkonzentration auch die Hydrodynamik an Bedeutung gewinnt. Betrachtet man nun die Abhängigkeit des Strukturfaktors von der Ionenstärke, so wird deutlich, daß mit zunehmender NaBr-Konzentration der Einfluß der Mizellwechselwirkung zurückgedrängt wird. Der Verlauf der Kurven $S(0)$ als Funktion der Konzentration wird flacher und weniger gekrümmt. Zu berücksichtigen ist dabei, daß nach den Ergebnissen, die die Auswertung nach Anacker und Westwell liefert, der Dissoziationsgrad der Mizelle $\alpha = p/N_{\text{ag}}$ im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant im Bereich von 0.16-0.19 bleibt (die Leitfähigkeitsmessung liefert für die reine Tensid/Lösungsmittel-Reihe den Wert 0.20). Das bedeutet, daß das Verhältnis der effektiven Mizellladung p zur Aggregationszahl N_{ag} durch die erhöhte Ionenstärke praktisch nicht verändert wird und somit die zunehmende Abschirmung des Wechselwirkungspotentials der Mizellen untereinander die entscheidende Einflußgröße darstellt.

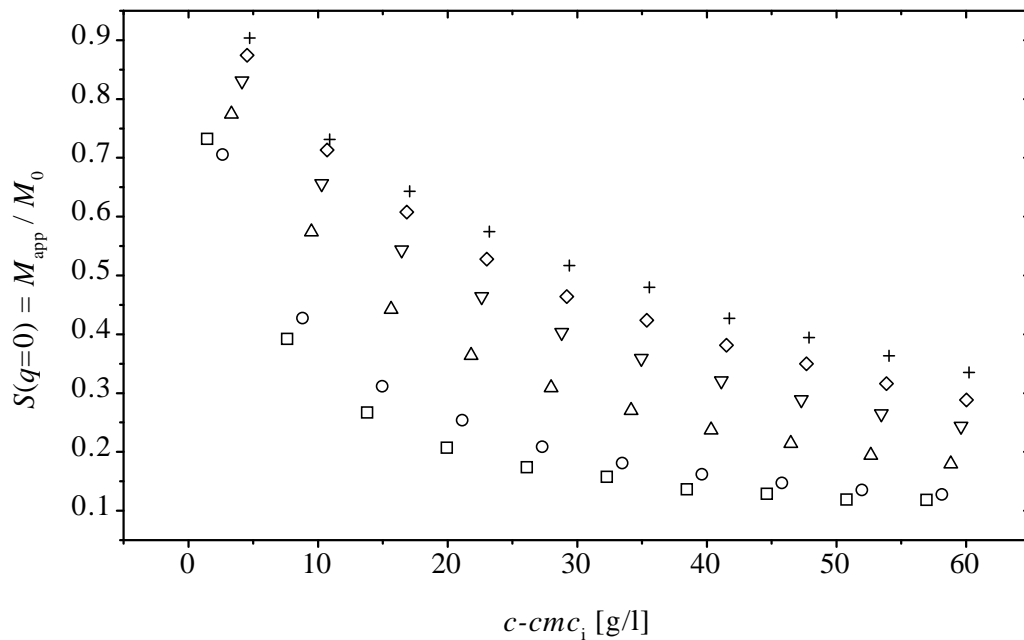


Abbildung 5.3: Strukturfaktor $S(0) = M_{\text{app}}/M_0$ als Funktion der Mizellkonzentration. Von unten nach oben nimmt die NaBr-Konzentration zu.

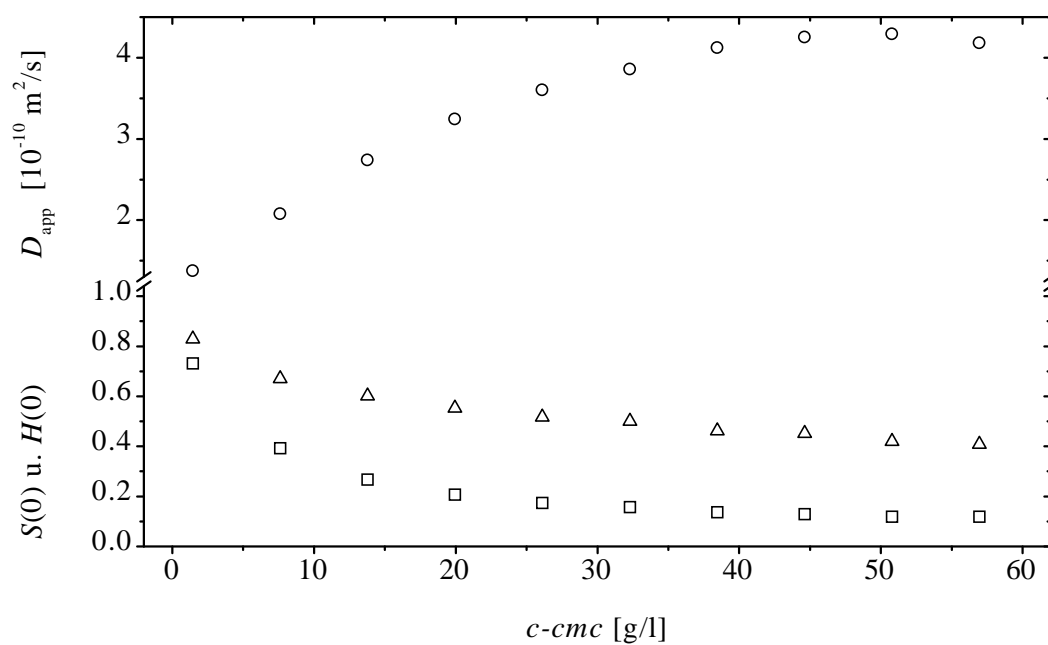


Abbildung 5.4: Scheinbarer Diffusionskoeffizient D_{app} , Strukturfaktor $S(0)$ (\square) und hydrodynamischer Faktor $H(0)$ (\triangle) für das System ohne NaBr.

Dieser Abschnitt zeigte, daß sowohl der Verlauf der Abhängigkeit als auch die Aggregationszahl selbst im Rahmen dessen liegt, was in der Literatur beschrieben wird. Die weiteren experimentellen Ergebnisse werden dadurch abgesichert.

5.2.3 Einfluß des Alkohols

Vergleicht man Abbildung 4.24 mit Abbildung 4.22 wird offensichtlich, daß die Variation des Tensid/Alkohol-Verhältnisses n_T/n_A deutlich andere Konsequenzen nach sich zieht, als die Variation der Ionenstärke. Auftragungen von $K(c - cmc_i)/\Delta\mathcal{R}$ als Funktion von $c - cmc_i$ in Abbildung 4.25 zeigen, daß die Anfangssteigung sowie die Krümmung der Kurven mit steigendem Alkoholanteil zunehmen. Dies kann als Zunahme der Teilchenwechselwirkung verstanden werden.

Ähnlich wie im Falle variierender Ionenstärke, ist mit steigendem Alkoholanteil ein niedrigerer Achsenabschnitt und somit eine größere Molmasse M_0 zu verzeichnen. Da der hydrodynamische Radius ebenfalls in gleicher Richtung ansteigt, folgt daraus, daß 1-Hexanol die Mizellbildung unterstützt und somit die Molmassen zunehmen.

Bei mizellaren Konzentrationen im Bereich von ca. 20 g/l, ist die kontinuierliche Ausbildung eines lokalen Maximums mit steigendem Alkoholanteil zu beobachten. Ekwál et al. beobachteten dies an C₁₆TAB und interpretierten es als Zeichen für die Bildung von fadenförmigen Strukturen [92]. Grundsätzlich kann dieses Verhalten entweder mit einem einsetzenden Mizellwachstum, also einer Zunahme der molaren Masse durch verstärkten Einbau von Alkoholmolekülen, oder aber mit drastisch veränderten Wechselwirkungseigenschaften erklärt werden, bzw. mit einer Kombination von beiden Möglichkeiten. Die Annahme, daß dieser Effekt allein durch veränderten Wechselwirkungseigenschaften hervorgerufen wird, würde bedeuten, daß nach dem Maximum, wie Abbildung 5.5 zeigt, $S(0)$ wieder ansteigen würde, was somit einer Abnahme des repulsiven Potentialanteils gleich käme. Begründen könnte man dies dadurch, daß durch einen sprunghaften Anstieg der

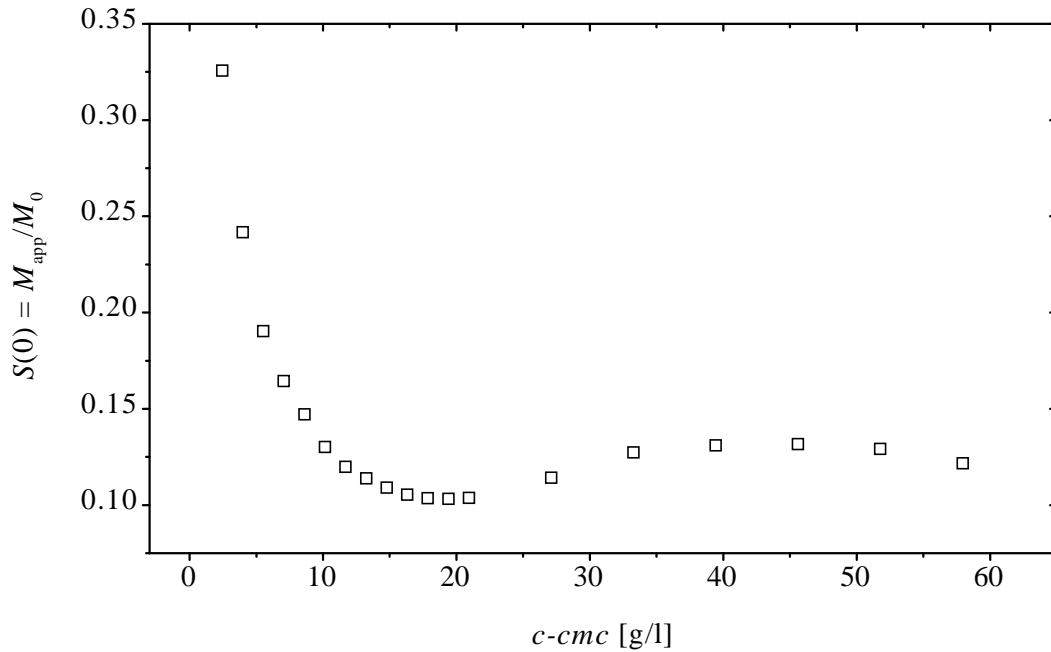


Abbildung 5.5: $S(0)$ als Funktion der Mizellkonzentration für das System mit $n_T/n_A=8:8$.

Anzahl eingebauter Hexanolmoleküle bei gleichbleibender Aggregationszahl die Oberflächenladungsdichte, also die Anzahl der Ladungen pro Flächeneinheit, aufgrund des Mizellwachstums drastisch reduziert und somit die abstoßenden Wechselwirkungen verringert werden würden. Dieser Effekt wird auch von Vikholm et al. zur Erklärung der alkoholinduzierten Strukturänderungen von C₁₆TAB-Mizellen diskutiert [93]. In jedem Fall ist ein verstärkter Einbau von Hexanol in die Mizellen anzunehmen.

Die Ergebnisse der durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen in Tabelle 4.5 zeigen, daß der Dissoziationsgrad α der Mizellen unabhängig von n_T/n_A konstant bei 0.20 bleibt. Dieser Wert gilt allerdings nur für den Bereich der *cmc*. Unterstützt wird dieses Ergebnis durch Lindblom et al., die für C₁₆TAB/Hexanol/H₂O-Mischungen feststellten, daß die Bindung der Bromidionen im Bereich niedriger Hexanolkonzentrationen unbeeinflusst bleibt [94].

In der Herleitung von Gleichung 2.3 wurde davon ausgegangen, daß das Mizellvolumen durch das Produkt $N_{ag} \cdot V_{Alk^+}$ ausgedrückt werden kann. Berücksichtigt man, daß ein unbekanntes Volumen V_x zum Mizellvolumen beiträgt, so folgt anstelle von Gleichung 2.3 folgender Ausdruck

$$0 = \left(n^{2/3} (s_1 - \lambda_{x-}) \right) \cdot \alpha^2 \cdot \frac{(n \cdot V_{Alk^+})^{1/3}}{(n \cdot V_{Alk^+} + V_x)^{1/3}} + \lambda_{x-} \cdot \alpha - s_2 \quad (5.4)$$

Wie sich rechnerisch zeigen läßt, ist der Einfluß von V_x sehr gering. Nimmt man an, daß der Platzbedarf eines Hexanolmoleküls in der Mizelle etwa dem einer halben Alkylkette eines Tensidmoleküls entspricht, so führt die Berücksichtigung von 100 eingebauten Alkoholmolekülen zu einer Änderung von α von 0.20 auf 0.215, also weniger als 10%. Das bedeutet, daß eine alleinige Änderung des Dissoziationsgrades der Mizelle nicht der Grund für den ungewöhnlichen Kurvenverlauf in Abbildung 4.25 sein kann.

Die Abhängigkeit der tatsächlichen Mizellladung von der Mizellkonzentration kann mit dieser Methode nicht untersucht werden, dazu wären zum Beispiel mikroelektrophoretische Methoden geeignet. Versuche, die mit dem am Lehrstuhl befindlichen Zetapotentialmeßgerät durchgeführt wurden, schlugen jedoch fehl, da das detektierte Meßsignal sich nur unzureichend vom Untergrund abhob und somit keine sinnvolle Auswertung möglich war.

Die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung in Abbildung 4.27 zeigen wie schon in den Meßreihen mit variierender Ionenstärke einen analogen Verlauf. Auch hier kommt es wieder vor allem bei dem System mit $n_T/n_A = 8 : 8$ zu einer Ausbildung eines lokalen Maximums mit einem kontinuierlichen Übergang mit sinkendem Alkoholanteil zu der Kurve mit $n_T/n_A = 8 : 0$.

Bis jetzt noch nicht angesprochen wurde die mit steigendem Alkoholanteil festgestellte zunehmende Abweichung der Korrelationsfunktionen vom idealen, einfach exponentiell abfallenden Verhalten. Auch innerhalb der Meßreihen mit $n_T/n_A > 8 : 2$ wurde mit steigender Tensidkonzentration und damit mit zunehmender Gesamtalkoholkonzentration dieser Trend sichtbar. Zum Ausdruck kommt dies in dem in Abschnitt 1.4.2 beschriebenen Polydispersitätsindex K_2/K_1^2 dessen Wert, wie in Tabelle 5.3 zu sehen ist, entsprechend zunimmt. Die Qualität der Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(t) - 1$ kann trotzdem noch als sehr gut bezeichnet werden, da für die aus dem Achsenabschnitt bestimmte Größe χ relativ hohe Werte erzielt wurden. Die Zunahme des Quotienten K_2/K_1^2 bedeutet, daß das

Tabelle 5.3: Aus der Kumulantenanalyse ermittelter Kohärenzfaktor χ und Polydispersitätsindex K_2/K_1^2 für die angegebenen Tensid/Alkohol-Verhältnisse und molaren Tensidkonzentrationen c .

n_T/n_A	c [mol/l]	χ	K_2/K_1^2
8:0	0.05	0.905	0.164
8:0	0.16	0.931	0.087
8:0	0.20	0.934	0.014
8:4	0.05	0.891	0.116
8:4	0.16	0.936	0.313
8:4	0.20	0.945	0.352
8:8	0.05	0.882	0.191
8:8	0.16	0.934	0.449
8:8	0.20	0.939	0.422

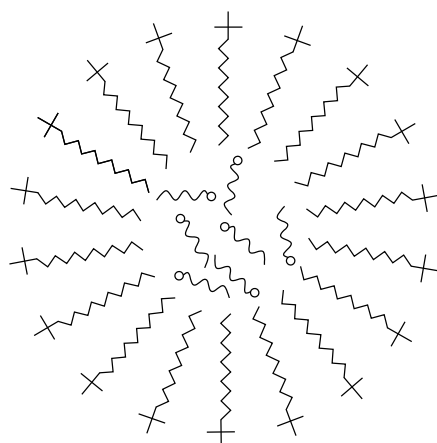


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung einer Mizelle, in deren Kern sich Alkohol befindet.

Modell von monodispersen diffundierenden Kugeln die experimentellen Verhältnisse immer weniger gut beschreibt. Dies kann folgende Gründe haben:

1. Es können verstärkt gleichartige kugelige Teilchen auftreten, deren hydrodynamische Radien einer gewissen Verteilung unterliegen. Jedoch begrenzt die Länge eines Tensidmoleküls den Mizellradius, außer man nimmt an, daß Alkoholmoleküle wie in Abbildung 5.6 gezeigt, im Mizellinneren eingelagert und von einer Schicht Tensidmoleküle umringt werden.
2. Die Mizellen können durch verstärkten Einbau von Alkoholmolekülen in die Palliadschicht wachsen. Da jedoch die Tensidlänge auf den Radius begrenzend wirkt, ist das Wachstum nur in Richtung von zwei Raumachsen möglich. Es entstehen el-

lipsoide Gebilde, die entweder prolata oder oblate Form annehmen können (vgl. Abbildung 1.3). Damit würde zum einen neben Translationsdiffusion auch Rotationsdiffusion von Bedeutung sein, zum anderen dürfte nicht mehr der Reibungskoeffizient von Kugeln im Stokes'schen Gesetz verwendet werden. Stattdessen müsste ein Reibungskoeffizient des entsprechenden ellipsoidalen Körpers zur Anwendung kommen.

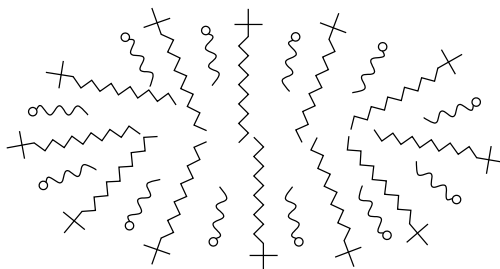


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung einer Mizelle, bei der sich der Alkohol überwiegend in der Tensidschicht befindet.

Beide Punkte lassen den Schluß zu, daß Hexanol in den untersuchten Systemen verstärkt in die Mizellen eingebaut wurde. Die Art des Einbaus, ob im Kern oder in der mizellbildenden Tensidschicht kann nicht angegeben werden.

5.3 Neutronenstreuung

Die durchgeführten Neutronenstreuexperimente ermöglichten eine Erweiterung des q -Bereichs zu größeren Werten hin. Damit werden zunehmend kleinere Strukturen auflösbar und die Teilchenform sowie die Zusammensetzung und der Aufbau (homogen oder schalenartig) der Mizellen kann prinzipiell ermittelt werden. Zudem besteht die Möglichkeit, den Strukturfaktor $S(q)$ aus den experimentellen Daten zu bestimmen. Somit können Angaben über die zugrundeliegenden Wechselwirkungen getroffen werden.

Zunächst sollen die aus der Auswertung der Rohdaten gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst und diskutiert werden. Anschließend wird näher auf die Bestimmung des Form- und Strukturfaktors eingegangen.

5.3.1 Interpretation der Rohdaten

Zu Beginn tiefergehender Analysen von Neutronenstreudaten sollte immer versucht werden, mit Hilfe von möglichst modellunabhängigen Methoden eine maximale Anzahl an Informationen zu gewinnen. Dazu bieten sich die in Abschnitt 2.3.1 vorgestellte Guinier-Analyse und die Bestimmung der Intensität $I(q = 0)$ an. Dies wurde für alle vermessenen Systeme durchgeführt.

Tabelle 4.19 zeigt, daß mit zunehmender Tensidkonzentration der Lösungen ohne Hexanol sowohl der Radius R_K als auch die Aggregationszahl N_{ag} zunehmen. R_K wurde aus

dem Gyrationradius R_g unter der Annahme, daß die vorliegenden Mizellen kugelige Gestalt besitzen, berechnet. Somit ist ein Mizellwachstum als Funktion der Tensidkonzentration wahrscheinlich. Die Auswirkungen auf die Diskussion der Ergebnisse der statischen Lichtstreuung wurden schon in Abschnitt 5.2.1 angesprochen. Zu berücksichtigen ist, daß durch den zunehmenden Einfluß der Teilchenwechselwirkungen und somit des Strukturfaktors, was in der Ausbildung eines Strukturpeaks (Abbildung 4.28) sichtbar wird, die ermittelten Zahlenwerte mit einem immer größeren Fehler behaftet sind. Die Tendenz in Richtung Mizellwachstum ist trotzdem gegeben. Tabelle 5.4 stellt Ergebnisse von Licht- und Neutronenstreuung gegenüber. Während in der Aggregationszahl weitgehend Über-

Tabelle 5.4: Vergleich von Licht- und Neutronenstreuung. Die Aggregationszahl der statischen Lichtstreuung wurde nach Anacker und Westwell mit 56 bestimmt. Das Ergebnis der Neutronenstreuung ist das des Systems mit der niedrigsten untersuchten Tensidkonzentration ($c=0.033$ mol/l).

	N_{ag}	R [nm]
DLS		1.6
SLS	52 (56)	
SANS	53	2.32
Kontrastvariation	53	

einstimmung besteht, unterscheiden sich die Radien doch sehr deutlich. Die Ursache für die deutliche Abweichung ist unklar. Schätzt man jedoch mit einem angenommenen Volumen eines Tensidteilchens von 490.66 \AA^3 [67] und einer Aggregationszahl $N_{ag}=53$ den Mizellradius ab, so erhält man als Ergebnis einen Radius von 1.84 nm. Demnach wäre das Ergebnis der dynamischen Lichtstreuung zu niedrig und das der Neutronenstreuung zu hoch. Allerdings muß wieder berücksichtigt werden, daß die Lichtstreuergebnisse aus einer Extrapolation auf $c - cmc_1$ gewonnen wurden.

Bei den untersuchten Systemen mit Hexanol konnte die gleiche Tendenz des Mizellwachstums festgestellt werden. Eine Angabe der Aggregationszahl kann ohne Modellannahme nicht erfolgen, da mit $I(q=0)$ letztendlich die Streulängendichte der Mizelle bestimmt wird, aber durch den Einbau einer unbekannten Anzahl von Hexanolmolekülen die Zusammensetzung der Mizelle nicht mehr bekannt ist. Somit ist die Streulängendichte der Mizelle nicht mehr allein durch die Streulängendichte des einzelnen Tensidmoleküls bestimmt.

Vergleicht man Systeme gleicher Tensid- aber mit steigender Alkoholkonzentration, so scheint es, als ob die Teilchengröße von der Alkoholkonzentration unabhängig wäre, bzw. bei dem System mit $n_T/n_A=8:8$ bei hohen Tensidkonzentrationen der Mizellradius abnehmen würde. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den Lichtstreuergebnissen. Daß Hexanol in die Mizellen eingebaut wird, zeigt auch das mit dem System $n_T/n_A=8:8$ durchgeführte Kontrastvariationsexperiment. Der Achsenabschnitt der Auftragung in Abbildung 4.31 liegt unter dem der reinen Tensidmizelle. Das heißt, daß die Streulängendichte s_M der

Mizelle abnimmt, was nur durch den Einbau von Hexanol erklärt werden kann, wenn man berücksichtigt, daß für diesen Effekt der zusätzliche Einbau von mehr als 100 Tensidmolekülen notwendig wäre. Erklärbar ist die scheinbare Abnahme der Teilchengröße nur dadurch, daß die Guinier-Näherung hier falsche Werte liefert, bzw. die Berechnung eines Kugelradius R_K hier nicht mehr gerechtfertigt ist. Guveli et al. fanden mit Hilfe von Viskositätsmessungen für Tenside vom Typ C_m TAB ($m=10,12,14,16$) heraus, daß die Zugabe von Butanol zu einem Mizellwachstum und einem Übergang zu nichtkugelförmigen Teilchen führt [95]. Die durch Hexanol hervorgerufene Formänderung zu ausgeprägten ellipsoidalen Gebilden kann somit angenommen werden.

5.3.2 Numerische Guinier-Analyse

Die in den Abbildungen 4.33 und 4.35 gezeigten Guinier-Auftragungen wurden bei niedrigen Konzentrationen durchgeführt, um den Einfluß des Strukturfaktors möglichst gering zu halten.

Die Serie mit N,N-Dimethyldodecylamin-N-oxid (C_{12} AO) wurde als Testsystem vermessen, um das Auswerteprogramm zu überprüfen und die Ergebnisse mit denen von Imae [75] zu vergleichen. Die Meßdaten konnten gut beschrieben werden. Abbildung 4.34 zeigt die Ergebnisse. Bei einer reinen Tensid/Wasser-Mischung erhält man eine relativ enge Verteilung um den Radius $R_K = 20 \text{ \AA}$. Bei zunehmenden Alkoholanteil bildet sich eine zweite Größenverteilung im Bereich von ca. 150 \AA aus, was als Entstehung von mit Hexanol gefüllten Mizellen, wie in Abbildung 5.6 interpretiert wird.

Die Ergebnisse von Imae werden im Grunde bestätigt. Das Ergebnis für das System mit $n_T/n_A=1:1$ zeigt eine etwas weitere Verteilung für die Fraktion mit kleineren Radius, außerdem ist die Höhe des Peaks geringer. Die Ergebnisse der Anpassung in Abbildung 4.36 an die Systeme mit C_{12} TAB zeigen, daß mit steigendem Alkoholanteil die Weite der Verteilung zunimmt. Dieses Ergebnis wird durch den Verlauf des Polydispersitätsindex der dynamischen Lichtstreuung gestützt. Es entsteht, im Gegensatz zu dem C_{12} AO-System, keine zweite Größenverteilung mit zunehmenden Alkoholanteil. Dies kann als Argument gegen die Ausbildung von Hexanol gefüllten Mizellen gewertet werden, da deren Radien sich offensichtlich deutlich von denen einfacher Mizellen abheben würden. Dagegen wird die Annahme, daß mit erhöhten Alkoholanteil anisotrope Teilchen vorliegen gestützt.

5.3.3 Verwendung von Modellen

In einer Reihe von Veröffentlichungen werden die Ergebnisse der Modellierung von experimentellen Neutronenstreu曲en präsentiert [44, 88, 96–99]. In der Regel wird dabei zunächst eine bestimmte Form und Zusammensetzung und somit ein Formfaktor einer Mizelle, sowie ein mit mehreren Ausgangsparametern behafteter Strukturfaktor angenommen. Genügt die daraus berechnete Streukurve einer vorgegebenen Fehlertoleranz, so wird das Modell akzeptiert und, als die tatsächlichen Verhältnisse beschreibend, angenommen. Eine etwas andere Vorgehensweise geht davon aus, daß man mit der Wahl eines geeigneten Formfaktors aus den gemessenen Streudaten den sogenannten experimentellen Strukturfaktor ermitteln kann. Auch hier ist man wieder auf die geschickte Wahl einer Reihe von Parametern angewiesen.

Zunächst soll auf die Anzahl und die Kopplung der zur Modellierung realer Systeme notwendigen Parameter anhand eines gängigen Form- und Strukturfaktormodells eingegangen werden.

Formfaktor

Der in Abschnitt 1.5.2 bereits vorgestellte Formfaktor von Rotationsellipsoiden wird häufig verwendet [100]. Ein Grund dürfte der sein, daß nach Mittelbach und Porod [43] dieses Modell auch an Daten polydisperser Systeme angepasst werden kann. Daraus folgt, daß damit im Grunde nicht zweifelsfrei zwischen Polydispersität und Elliptizität unterschieden werden kann. Ein weiterer Grund ist sicherlich, das Vorhandensein von mehreren Parametern die variiert werden können. Abbildung 5.8 zeigt den Verlauf von normier-

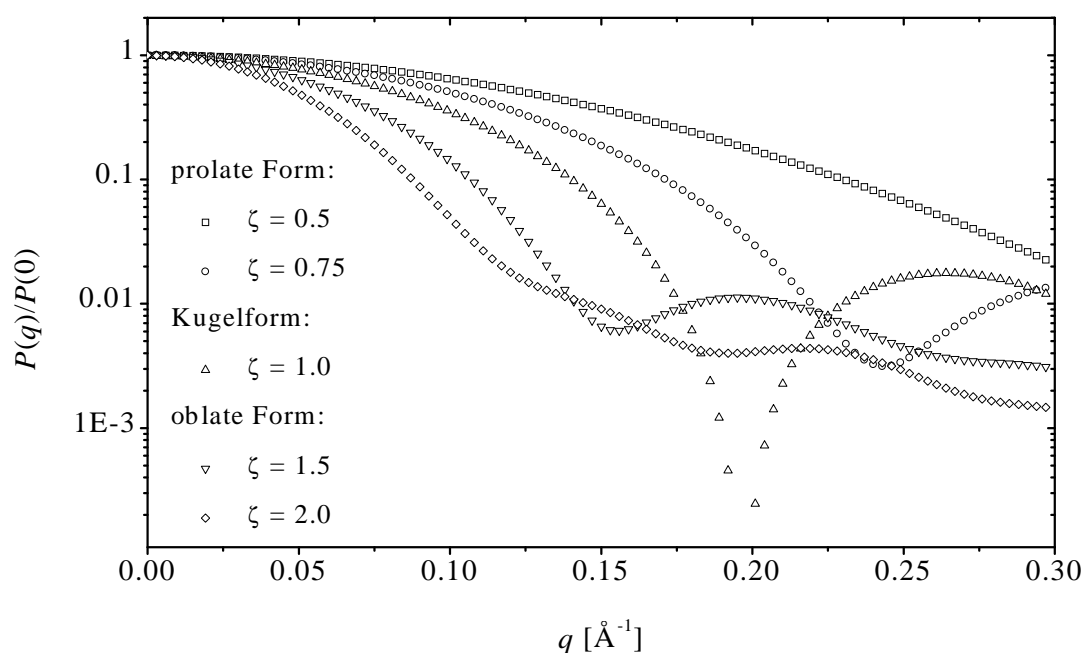


Abbildung 5.8: Formfaktoren unterschiedlicher Elliptizität für das Kern/Schale-Modell von Rotationsellipsoiden.

ten Formfaktoren unterschiedlicher Elliptizität als Funktion des Streuvektors q . Die Berechnung des Formfaktor ellipsoidaler Teilchen erfordert zunächst folgende Eingabedaten (vgl. Abbildung 5.9):

1. Streulängendichte Kern s_k
2. Streulängendichte Schale s_s
3. Verhältnis der inneren zur äußeren Figurenachse p
4. Elliptizität ζ des Teilchens

5. Länge der Figurenachse a

Um diese Eingabewerte angeben zu können, müssen weitere Informationen über die Mizelle vorliegen, bzw. es müssen weitere Modellannahmen gemacht werden:

- Wahl einer Aggregationszahl. Diese kann als Variable betrachtet werden. Das Volumen eines Tensidmoleküls bzw. Alkylrestes kann aus Literaturdaten beschafft oder durch Dichtemessung bestimmt werden. Somit ist das Kernvolumen bekannt, und damit die Streulängendichte des Kerns.
- Wahl der Anzahl der sich in der Schale befindlichen Lösungsmittelmoleküle. Das Volumen eines Lösungsmittelmoleküls ist ebenfalls durch Dichtemessung ermittelbar. Da die Zusammensetzung der Schale nun festgelegt ist, kann mit der vorgegebenen Aggregationszahl und den Streulängen die Streulängendichte der Schale berechnet werden.
- Die Volumina von Schale und Kern sind jetzt festgelegt. Die Form der Mizelle kann dadurch eingeschränkt werden, daß eine Achse des Kerns nicht länger als die gestreckte Alkylkette des Tensidrestes sein darf. Nun ist noch die Annahme z.B. von p notwendig, um die Dicke der Schale und somit alle Eingabedaten festzulegen.

Diese Vorgehensweise besitzt gewisse Vor- und Nachteile. Ein Nachteil ist sicherlich, daß die Annahme der Volumina von Tensid- und Lösungsmittelmolekülen eine Fehlerquelle darstellen kann. Weiter wird eine Kernachse z.B. $(\zeta + p - 1) \cdot a$ gleich der Länge einer gestreckten Tensidalkylkette gesetzt, was nicht gültig sein muß. Ein großer Vorteil dieser strikten Beschränkungen liegt jedoch darin, daß die Anzahl der frei wählbaren Parameter im wesentlichen auf drei beschränkt wird, während man ansonsten mindestens sechs mehr oder minder frei variierbare Parameter besitzt, wobei einer dieser Parameter die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle in der Schale ist. Dieser Wert ist praktisch frei variierbar, so daß die Streulängendichte der Schale letztendlich ein reiner Anpassungsparameter ist. Zur besseren Darstellung der Kontrastverhältnisse werden Formfaktormodelle häufig wie in Abbildung 5.9 dargestellt.

Strukturfaktor

Der Berechnung von Strukturfaktoren liegen flüssigkeitstheoretische Ansätze wie Integralgleichungsmethoden und Simulationsmethoden zu Grunde. Als Beispiel sei hier ein zur Beschreibung von kolloidalen Systemen häufig verwendeter Ansatz gezeigt.

Es handelt sich dabei um einen Strukturfaktor, der von Hayter und Penfold [101] mittels MSA (=mean spherical approximation) hergeleitet wurde und eine analytische Berechnung zulässt:

$$S_{\text{HP}} = \frac{1}{1 - 24 \cdot \phi \cdot a(k)} \quad (5.5)$$

ϕ ist der Volumenbruch der Teilchen, $k = \sigma \cdot q$ und $a(k)$ eine Funktion, die von den Variablen ϕ , κ und γ abhängt, wobei κ die inverse Debye-Länge und γ das Kontaktpotential

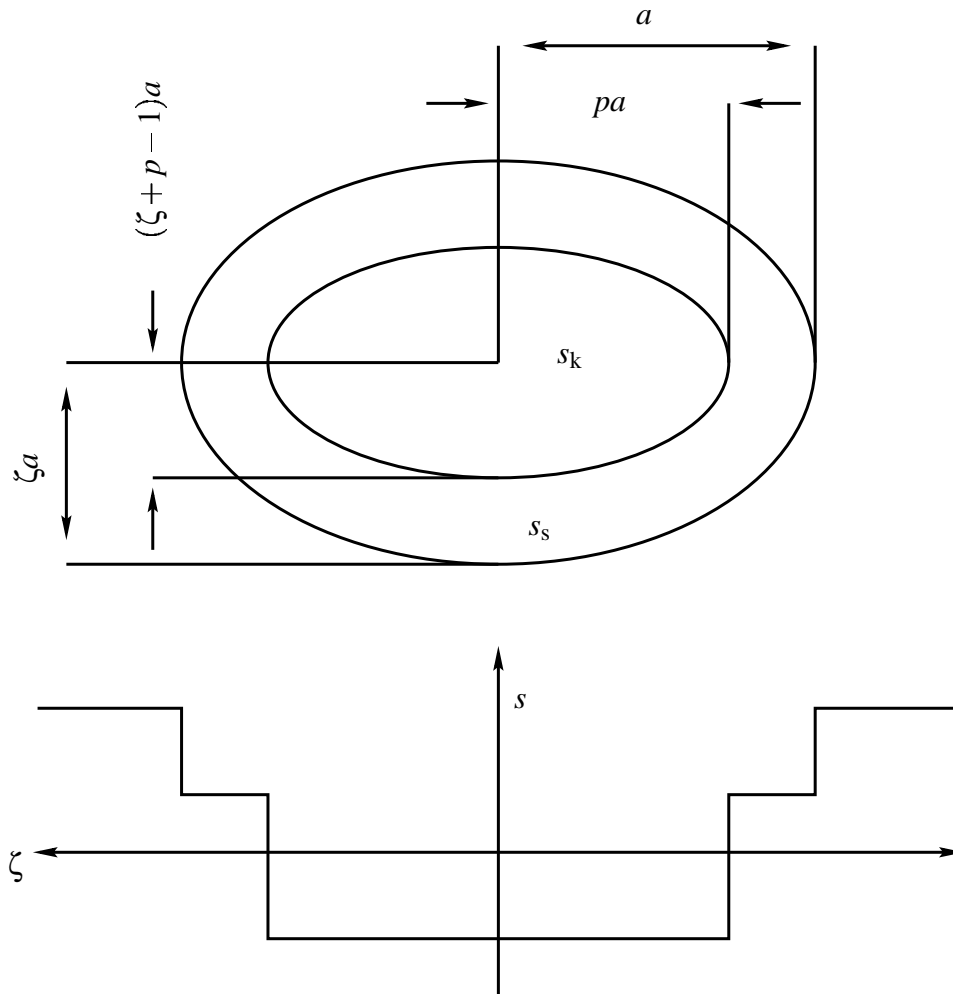


Abbildung 5.9: Modell einer Mizelle, wie sie bei den untersuchten Systemen auftreten. Die Streulängendichteverteilung innerhalb des Ellipsoiden ist im unteren Teil des Bildes gezeigt.

der Mizelloberfläche ist. Das den Teilchenwechselwirkungen zugrunde liegende Potential $V(r)$ besteht aus einem Harte-Kugel Term und einem abgeschirmten Debye-Potential.

$$V(r) = \begin{cases} +\infty & , \text{ für } r < \sigma \\ \pi \cdot \epsilon_0 \epsilon \cdot \sigma^2 \psi_0^2 \cdot \frac{\exp[-\kappa(r-\phi)]}{r} & , \text{ für } r > \sigma \end{cases} \quad (5.6)$$

$$\psi_0 = \frac{z \cdot e_0}{\pi \cdot \epsilon_0 \epsilon \cdot \sigma \cdot (2 + \kappa \sigma)}$$

σ ist der Teilchendurchmesser, z die Ladungszahl eines Teilchens und e_0 die Elementarladung. Abbildung 5.10 zeigt den Strukturfaktor nach Hayter und Penfold für unterschiedliche Konzentrationen. Deutlich ist das Absinken der Werte bei kleinen q -Werten zu erkennen. Dieses Verhalten wurde auch schon bei der Auswertung der statischen Lichtstreuung festgestellt. Mit steigender Konzentration wandert das erste Maximum zu höheren q -Werten, was einer Verringerung der mittleren Abstände der Mizellen gleich kommt.

Im Bereich großer q -Werte geht $S(q)$ gegen eins. In Lösungen hoher Ionenstärke kann

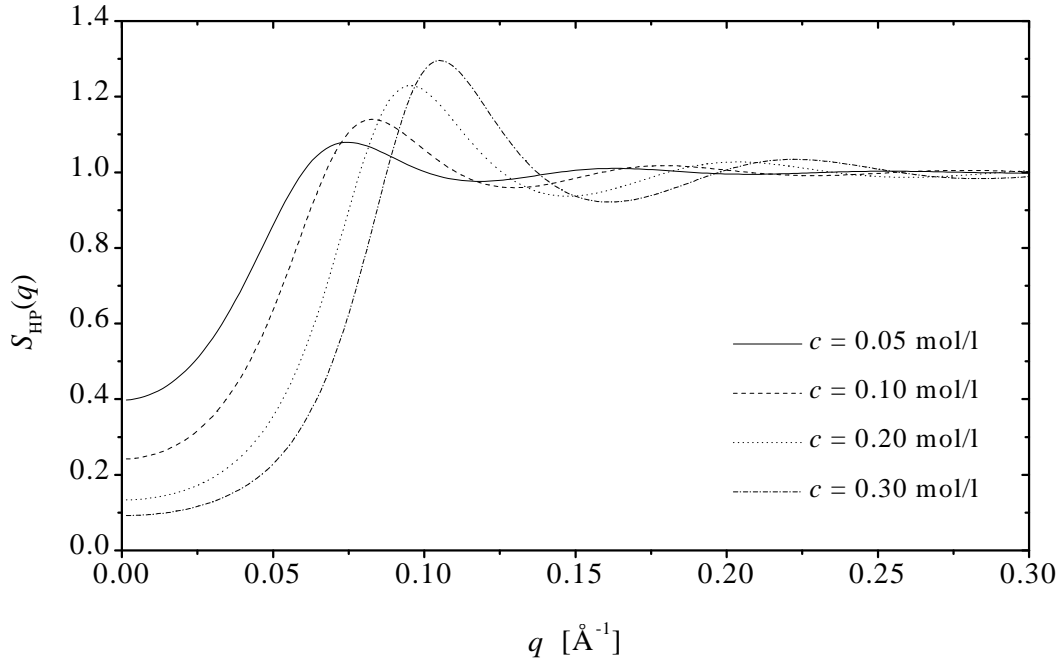


Abbildung 5.10: $S(q)$ als Funktion der Konzentration c nach Hayter und Penfold. Es wurde ein Mizellradius von 2 nm, eine Ladungszahl $z=40$ und eine Ionenstärke $I=0.075$ mol/l angenommen.

die Oberflächenladung der Partikel so stark abgeschirmt werden, daß allein das Hartekugel-Potential als Wechselwirkung vorherrscht. Solche Systeme können dann durch den ebenfalls analytisch vorliegenden Strukturfaktor von Percus und Yevick beschrieben werden.

$$S_{PY} = \frac{1}{1 - \rho \cdot c(k)} \quad (5.7)$$

ρ ist die Teilchenzahldichte und $c(k)$ eine Funktion, die von ϕ und σ abhängt.

Die Verwendung dieser Modelle zur Beschreibung experimenteller Streudaten erhöht die Anzahl der variierbaren Parameter. Die Berechnung des Strukturfaktors nach Hayter und Penfold erfordert die Kenntnis von Konzentration, Größe und Ladung der Mizellen, sowie der Ionenstärke, wobei die Konzentration und Größe der Mizellen nur bedingt mit der Aggregationszahl gekoppelt werden können. Das einfachere Modell von Percus und Yevick benötigt nur die Konzentration und Größe der Mizellen. Im Extremfall werden also zur Beschreibung der experimentellen Daten zusammen mit dem Formfaktor zehn Parameter benötigt, die alle in gewissem Umfang variiert werden können.

Abbildung 5.11 zeigt beispielhaft den experimentellen Strukturfaktor, der unter Verwendung eines prolaten Mizellmodells mit Hilfe von Gleichung 1.55 und den experimentellen Streudaten für eine reine Tensidlösung berechnet wurde. Gewisse Gemeinsamkeiten zwischen den theoretischen und dem experimentellen Strukturfaktor sind zu erkennen. Der

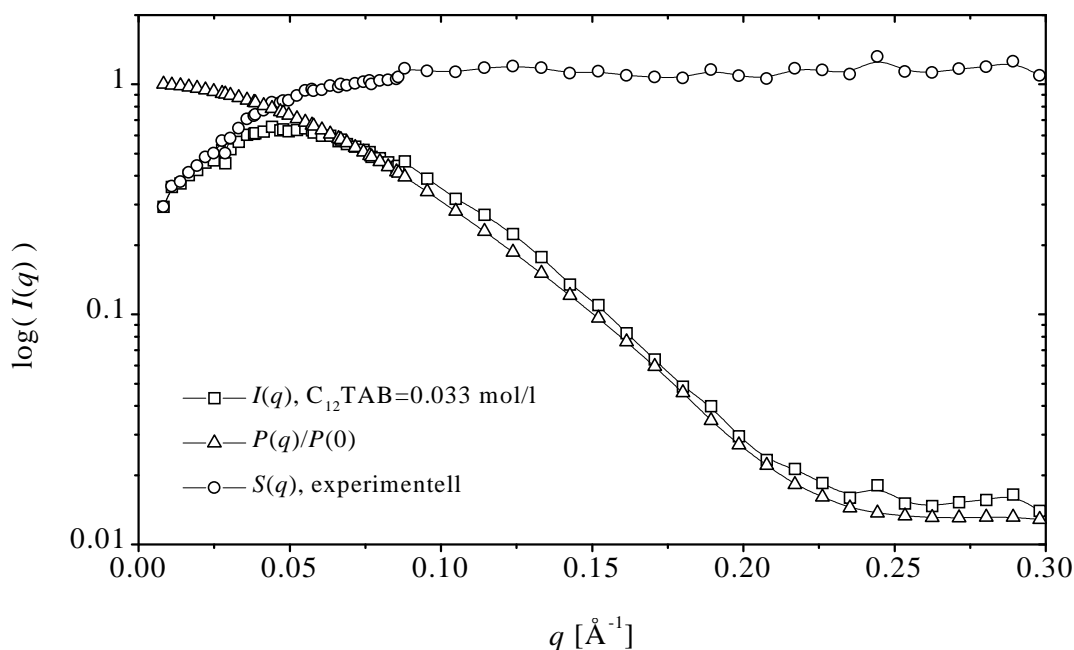


Abbildung 5.11: Aus den experimentellen Streudaten ermittelter Strukturfaktor $S(q)$ des Systems 1a sowie die experimentellen Streudaten und der normierte Formfaktor. Es wurde das Modell eines prolates Rotationsellipsoiden verwendet.

Verlauf des experimentellen Strukturfaktors ist typisch für niedrige Konzentrationen bzw. schwache Wechselwirkungen und ist stark von der Wahl der Parameter des Formfaktors abhängig, so daß auf eine weitere Interpretation verzichtet wird.

5.3.4 Bemerkungen

An dieser Stelle scheinen einige Bemerkungen angebracht. Die Kleinwinkelneutronenstreuung ist ein wirksames Instrument zur Strukturaufklärung von Polymeren, Biomolekülen, mizellaren Systemen und anderen nanoskaligen Teilchen. Jedoch sind auch dieser Methoden Grenzen gesetzt. Diese werden immer dann sichtbar, wenn Teilchenwechselwirkungen, wie in unserem Fall die von kationischen Tensiden, eine dominante Rolle spielen. Erschwerend kommt bei der Untersuchung von Mizellen hinzu, daß Größe und Form der Teilchen in gewissem Umfang von den Systembedingungen abhängig sein können. Werden derlei experimentelle Streudaten durch geschickte Wahl von Parametern durch Form- und Strukturfaktor beschrieben, so zeigt das, daß genau das verwendete Modell die entsprechenden Meßwerte beschreibt. Das bedeutet allerdings nicht, daß ein anderes Modell nicht ebenfalls an das Experiment angepasst werden kann.

Santhanalakshmi et al. [90] konnten mit einem Modell eines prolates Ellipsoiden Neutronenstreudaten anpassen. Als Aggregationszahl für eine Lösung, bestehend aus 0.3 mol/l

$C_{12}TAB$ und 0.1 mol/l 1-Hexanol in D_2O bei $25^\circ C$ wurde der Wert 92 bestimmt. Die Achsen des verwendeten Rotationsellipsoiden besitzen dabei Werte von $a=b=16.5$ und $c=41.8$ Å. Für eine reine 0.3 molare Tensidlösung ermittelten sie einen Wert von $N_{ag}=75$. Bergström et al. [88] verwendeten dagegen ein Modell eines oblaten Ellipsoiden zur Beschreibung ihrer bei $40^\circ C$ ermittelten Neutronenstreudaten. Für ein reines $C_{12}TAB/D_2O$ -System mit 0.5 Gew.% Tensid wurde eine Aggregationszahl von 37 ermittelt (vgl. Tabelle 5.2) und die Halbachsen des Rotationsellipsoiden werden mit $a=b=21.7$ und $c=8.7$ Å angegeben. In beiden Fällen wurde also das Modell eines Ellipsoiden verwendet. Ob der Übergang von der prolaten zur oblaten Form tatsächlich eine Folge der Temperaturerhöhung bzw. der Zugabe von Hexanol, oder aber nur eine Frage der Wahl des richtigen Modells ist, ist fraglich. Jedenfalls kann eine Abnahme der Aggregationszahl durch eine bessere Monomerenlöslichkeit erklärt werden.

Aswal et al. verwendeten Modelle von prolaten Rotationsellipsoiden und das vorgestellte Strukturfaktormodell zur Anpassung an experimentelle Neutronenstreudaten [44]. Die Aggregationszahl nimmt dabei für $m=12-16$ für 0.1 molare Lösungen von 66 auf 158 zu. Der Dissoziationsgrad der Mizellen nimmt dagegen von 0.22 auf 0.098 ab. Brady et al. geben für $C_{12}TAB$ eine Aggregationszahl von 57 und einen Wert für α von 0.20 an [69] außerdem wird von einem Übergang von kugeligen zu fadenförmigen Mizellen bei einer Tensidkonzentration von 0.3 mol/l berichtet. Für $C_{14}TAB$ beschreiben Imae et al. einen solchen Übergang bei einer NaBr-Konzentration von 0.12 mol/l [102]. Im Vergleich dazu wurden in dieser Arbeit Werte für N_{ag} von 52 bzw. 56 (Lichtstreuung) und 53 (Kontrastvariation) sowie für α von 0.19 (Lichtstreuung) bzw. 0.20 (Leitfähigkeit) bestimmt.

Es fällt auf, daß Santhanalakshmi bei 0.3 mol/l $C_{12}TAB$ in D_2O das Modell eines prolaten Ellipsoiden verwendet, während Brady von einem Kugel/Faden-Übergang bei 0.3 mol/l $C_{12}TAB$ ohne Hexanol berichtet. Ebenso differieren die für reine $C_{12}TAB$ -Lösungen bestimmten Aggregationszahlen um mehr als 30% (vgl. Tabelle 5.2). Die Eindeutigkeit solcher Modellierungen sollte zumindest mit Vorsicht behandelt werden. Trotzdem basieren eine Vielzahl von Informationen über Tensidaggregaten gerade auf der Interpretation von Neutronenstreuergebnissen, da es kaum eine vergleichbare Methode gibt, die eine solche hohe Ortsauflösung bei einer relativ geringen Störung des untersuchten Systems liefert.

Ein bis jetzt noch nicht diskutierter Punkt ist der Einfluß des Lösungsmittels auf die Strukturbildung in der Lösung. Neutronenstreumessungen werden, wie bereits erwähnt, aus Kontrastgründen überwiegend mit D_2O als Lösungsmittel durchgeführt. Es stellt sich die Frage, ob allein der Austausch von H_2O durch D_2O zu einer strukturellen Änderung führen kann. Abbildung 5.12 zeigt zwei Leitfähigkeitsmeßserien der beiden Lösungsmittel mit $n_T/n_A=8:8$. Es besteht ein offensichtlicher Unterschied in beiden Kurvenverläufen. Die Meßreihe mit D_2O als Lösungsmittel zeigt den für die *cmc* typischen Knickpunkt bei niedrigerem κ und niedrigerer Tensidkonzentration (die hier ermittelte *cmc* besitzt einen Wert von 0.009 mol/l im Vergleich zu 0.0153 mol/l mit H_2O als Lösungsmittel). Auch die Steigung nach der *cmc* verläuft etwas flacher. Die Meßserie mit H_2O als Lösungsmittel besitzt zudem im Bereich von ca. 35 g/l eine kleine Stufe. Solche Abweichungen von der Linearität werden auch als „zweite *cmc*“ bezeichnet. An dieser Konzentration würde demnach eine Strukturumbildung stattfinden. Denkbar wäre dabei ein Übergang von ellipsoidalen zu ausgedehnten schlauchartigen Gebilden. Mit D_2O als Lösungsmittel ist davon nichts zu bemerken. Eine weitere Beobachtung, die auf unterschiedliche Lösungs-

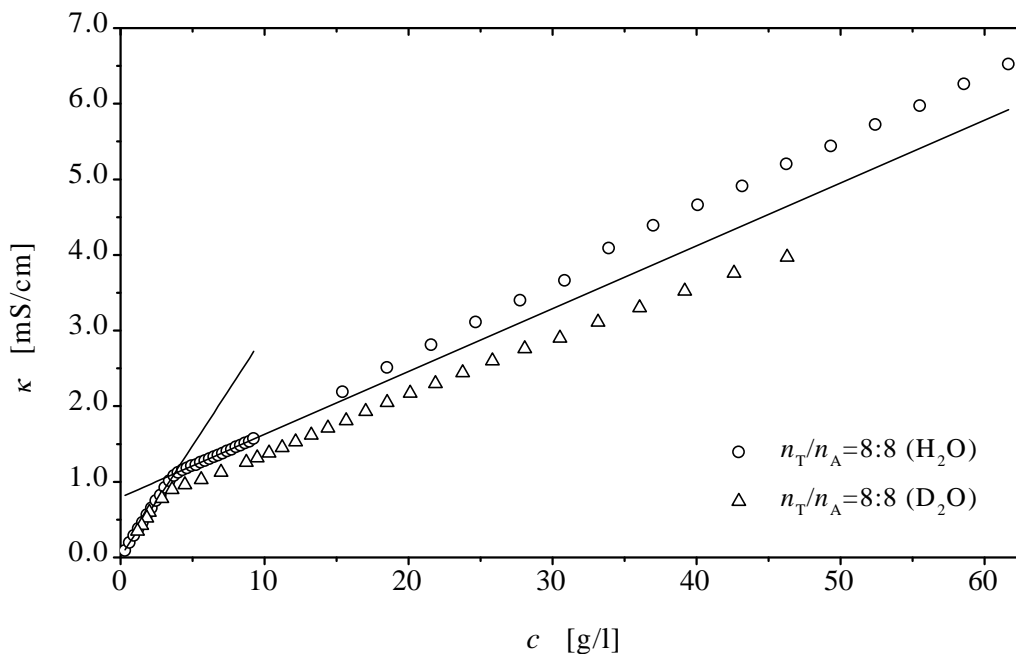


Abbildung 5.12: Spezifische Leitfähigkeit als Funktion der Tensidkonzentration c des Systems mit $n_T/n_A=8:8$. Lösungsmittel ist in einem Fall H_2O , in anderem D_2O .

mitteleinflüsse hindeutet, ist, daß nur bis maximal ca. 45 g/l Tensid mit dem deuterierten Lösungsmittel homogene, einphasige und klare Lösungen ($n_T/n_A=8:8$) gebildet werden. Bei höheren Konzentrationen kommt es zu einer Phasentrennung und Trübung.

Berr [78] untersuchte einen eventuellen Isotopeneffekt an Systemen mit Tensiden vom Typ C_xTAB ($x=12-16$) und fand zum einen heraus, daß mit steigender Alkylkettenlänge der Unterschied zwischen Mizellen in H_2O und D_2O zunimmt. Zum anderen besitzen Mizellen im deuterierten Lösungsmittel eine größere Aggregationszahl. Begründet wird das damit, daß D_2O im Gegensatz zu H_2O höher geordnete Strukturen bildet und somit Tensidmonomere mit ihren strukturstörenden Alkylketten im deuterierten Lösungsmittel eine höhere freie Energie besitzen als in H_2O , was zu einer verstärkten Mizellbildung führt. Allerdings deuten andere Untersuchungen darauf hin, daß der Isotopeneffekt mit dem Temperaturunterschied der Dichtemaxima der beiden Lösungsmittel erklärt werden kann [103].

Röntgenstreuexperimente (SAXS = *small angle X-ray scattering*) besitzen neben den geringeren experimentellen Aufwand den Vorteil gegenüber Neutronenstreuexperimenten, daß kein Austausch von H_2O durch D_2O erforderlich ist. Der Kontrast wird allein durch die Dichteverteilung der Elektronen in der Probe bestimmt. Außerdem ist man in der Lage, mit der entsprechenden Detektion 500 Datenpunkte simultan aufzuzeichnen, was die Anwendung anderer Auswertemethoden, wie inverse Laplace-Transformation ermöglicht [104, 105]. Der große Nachteil der Röntgenstreuung ist, daß aufgrund der bei

mizellaren Systemen üblicherweise auftretenden Atome mit niedrigen Ordnungszahlen, der Kontrast sehr gering ist und somit sehr lange Meßzeiten notwendig sind. In Verbindung mit vergleichenden Kleinwinkelneutronenstreuungsmessungen wäre diese Methode trotzdem dazu geeignet, Klarheit darüber zu schaffen, inwiefern ein etwaiger Isotopeneffekt Einfluß auf die Strukturbildung in tensidischen Lösungen nimmt.

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die experimentellen und theoretischen Voraussetzungen für statische und dynamische Lichtstreuexperimente zu schaffen. Zusätzlich sollte mit diesen Methoden mit Unterstützung von Kleinwinkelneutronenstreuungen die Abhängigkeit des Aggregationsverhaltens des kationischen Tensids Dodecyltrimethylammoniumbromid von variierender Ionenstärke und variierendem Alkoholanteil untersucht werden. Dazu wurden die Brechungsindexinkremente aller Meßreihen, deren statische Lichtstreuung untersucht wurde, bestimmt. Mit Leitfähigkeitsmessungen wurde die *cmc* als Funktion des Stoffmengenverhältnisses Tensid/Alkohol sowie der Dissoziationsgrad der Mizellen ermittelt. Die Messungen wurden ausschließlich bei 25°C und Tensidkonzentrationen bis maximal 0.2 mol/l durchgeführt. Im einzelnen wurden folgende Resultate erzielt:

- Die Größe und Aggregationszahl der untersuchten Mizellen nimmt mit steigender Ionenstärke zu, die *cmc* ab.
- In der selben Richtung nimmt die Stärke der Mizellwechselwirkung ab, der Dissoziationsgrad der Mizellen im Bereich der *cmc* bleibt aber praktisch konstant.
- Die Ergebnisse der statische Lichtstreuungen sind mit mindestens 10%, die der dynamischen Lichtstreuungen mit mindestens 5% Fehler behaftet.
- Mit zunehmenden Stoffmengenanteil des Alkohols nimmt die *cmc* ab und die Aggregationszahl der Mizellen zu. Bei niedrigen Tensidkonzentrationen bleibt der Dissoziationsgrad der Mizellen jedoch konstant, während der Grad der Wechselwirkung zwischen den Mizellen im Bereich niedriger Tensidkonzentrationen zunimmt.
- Der Polydispersitätsindex der dynamischen Lichtstreuung nimmt mit steigendem Alkoholanteil zu. Die Weite der Größenverteilung, die sich aus der numerischen Guinier-Analyse der Neutronenstreudaten ergibt, nimmt bei einer konstanter Tensidkonzentration ($c=0.05$ mol/l) in der gleichen Richtung zu. Dies kann durch eine zunehmende Anisotropie der Teilchen erklärt werden.
- Ab einem Stoffmengenverhältnis $n_T/n_a=8:6$ ist eine eintretende Strukturumbildung der Mizellen zu größeren Aggregaten bei einer Tensidkonzentration von etwa 20 g/l wahrscheinlich. Diese Annahme wird durch Leitfähigkeitsmessungen, einer Zunahme des Polydispersitätsindex der dynamischen Lichtstreuung sowie dem Verlauf der Intensität der statische Lichtstreuungen gestützt.

- Mit dem verstärkten Einbau von Alkohol in die Mizellen wird die Oberflächenladungsdichte der Mizelle herabgesetzt und somit die Stärke der Mizellwechselwirkung abschwächend beeinflusst.

Mit Hilfe von Neutronenstreuungen wurden Aggregationszahlen und Teilchengrößen abgeschätzt. Zusätzlich wurde die Aggregationszahl reiner Tensid/Lösungsmittel-Mizellen bei einer Tensidkonzentration von $c=0.05$ mol/l aus Kontrastvariationsexperimenten bestimmt. Das Ergebnis stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem Wert der statischen Lichtstreuung überein.

Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß ein Isotopeneffekt, hervorgerufen durch den Austausch von H_2O durch D_2O bei Neutronenstreuungen, wahrscheinlich ist. Eine erniedrigte *cmc*, sowie ein schwächerer Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit nach der *cmc* als Funktion der Tensidkonzentration deuten darauf hin. In diesem Zusammenhang wurde die Vergleichbarkeit der Licht- und Neutronenstreuergebnisse relativiert.

Es wurde eine mögliche Anpassung experimenteller Neutronenstreudaten mittels theoretischer Modelle diskutiert. Dazu wurde ein gängiges Formfaktormodell und ein gebräuchlicher Ansatz zur Berechnung des Strukturfaktors vorgestellt sowie Beispielkurven berechnet.

Abbildungsverzeichnis

1	Ternäres Phasendiagramm	4
1.1	Streugeometrie der Lichtstreuung	6
1.2	Aufsicht auf die x, y -Ebene	7
1.3	Modell eines Ellipsoiden	29
3.1	Optischer Pfad in einer Refraktometerzelle	36
3.2	Strahlverlauf und Abbildung von Δx	37
3.3	Darstellung des Goniometers	38
3.4	Darstellung des SANS-Spektrometers	42
3.5	Monitordiode und Temperatur als Funktion der Zeit	46
3.6	Sinus-Theta-Messung des isotropen Streuers Toluol	46
3.7	Intensitätsautokorrelationsfunktion einer C_{12} TAB-Lösung	49
3.8	Intensitätsautokorrelationsfunktion eines 220 nm Latex-Standards	50
4.1	Zimm-Diagramm von Polystyrol-Standard in Toluol	56
4.2	Kumulantenanpassung	57
4.3	cmc als Funktion von $c(NaBr)$	59
4.4	cmc als Funktion des Stoffmengenanteils von 1-Hexanol	60
4.5	Leitfähigkeit als Funktion der C_{12} TAB-Konzentration.	61
4.6	Leitfähigkeit, Molzahlenverhältnis Tensid/1-Hexanol = 8/1	61
4.7	Leitfähigkeit, Molzahlenverhältnis Tensid/1-Hexanol = 8/2	62
4.8	Leitfähigkeit, Molzahlenverhältnis Tensid/1-Hexanol = 8/4	62
4.9	Leitfähigkeit, Molzahlenverhältnis Tensid/1-Hexanol = 8/6	63
4.10	Leitfähigkeit, Molzahlenverhältnis Tensid/1-Hexanol = 8/8	63
4.11	Konzentrationsabhängigkeit der Dichte.	64
4.12	Brechungsindexunterschied als Funktion der Tensidkonzentration.	69
4.13	Brechungsindexunterschied bei $c(NaBr)=0.0125$ mol/l	69
4.14	Brechungsindexunterschied bei $c(NaBr)=0.025$ mol/l	70
4.15	Brechungsindexunterschied bei $c(NaBr)=0.05$ mol/l	70
4.16	Brechungsindexunterschied bei $c(NaBr)=0.075$ mol/l	71
4.17	Brechungsindexunterschied bei $c(NaBr)=0.10$ mol/l	71
4.18	Brechungsindexunterschied bei $n_T/n_A=8/2$	72
4.19	Brechungsindexunterschied bei $n_T/n_A=8/4$	73
4.20	Brechungsindexunterschied bei $n_T/n_A=8/6$	73
4.21	Brechungsindexunterschied bei $n_T/n_A=8/8$	74

4.22	Rayleigh-Verhältnisse \mathcal{R} bei variierender Ionenstärke	75
4.23	$K\Delta c/\Delta\mathcal{R}$ bei variierender Ionenstärke	76
4.24	Rayleigh-Verhältnisse \mathcal{R} bei variierendem Alkoholanteil	77
4.25	$K\Delta c/\Delta\mathcal{R}$ bei variierendem Alkoholanteil	78
4.26	Scheinbare Diffusionskoeffizienten bei variierender Ionenstärke	79
4.27	Scheinbare Diffusionskoeffizienten bei variierendem Alkoholanteil	81
4.28	Intensität der Neutronenstreuung der Systeme 1a-6a	83
4.29	Intensität der Neutronenstreuung der Systeme 7a-12a	84
4.30	Intensität der Neutronenstreuung der Systeme 13a-17a	85
4.31	Kontrastvariationsexperimente	86
4.32	Streuintensitäten von $C_{12}AO/1$ -Hexanol/ D_2O -Mischungen	87
4.33	Guinier-Auftragung ($C_{12}AO/1$ -Hexanol/ D_2O)	88
4.34	Ergebnis der Guinier-Analyse ($C_{12}AO/1$ -Hexanol/ D_2O).	89
4.35	Guinier-Auftragung ($C_{12}TAB/1$ -Hexanol/ D_2O)	90
4.36	Ergebnis der Guinier-Analyse ($C_{12}TAB/1$ -Hexanol/ D_2O).	91
5.1	Einfluß der cmc auf die statischen Lichtstreuung	94
5.2	Aggregationszahl und Dissoziationsgrad als Funktion von $c(NaBr)$	96
5.3	Strukturfaktor $S(0) = M_{app}/M_0$	97
5.4	Diffusionskoeffizient, Strukturfaktor, hydrodynamischer Faktor	98
5.5	$S(0)$ für $n_T/n_A=8:8$	99
5.6	Darstellung einer Mizelle, in deren Kern sich Alkohol befindet	101
5.7	Darstellung einer Mizelle, mit Alkohol in der Tensidschicht	102
5.8	Formfaktoren unterschiedlicher Elliptizität	105
5.9	Modell einer Mizelle	107
5.10	$S(q)$ nach Hayter und Penfold	108
5.11	Experimenteller Strukturfaktor	109
5.12	Leitfähigkeit bei H_2O und D_2O als Lösungsmittel	111

Tabellenverzeichnis

1	Untersuchte Systeme mit variierender Ionenstärke	3
2	Untersuchte Systeme mit variierendem Alkoholanteil	3
1.1	Kohärente Streulängen	24
3.1	Temperaturkonstanz der verwendeten Apparaturen	41
3.2	Qualität und Molmasse M der verwendeten Stoffe.	43
3.3	Brechungsindizes von Wasser und Toluol	47
3.4	\mathcal{R}_v von Toluol bei verschiedenen Wellenlängen	48
3.5	In den SANS-Experimenten verwendete Einstellungen	52
4.1	Stoffdaten des Polymer-Standards	56
4.2	Spezifikation des Latex-Standards und Meßergebnis	57
4.3	cmc in Abhängigkeit von der NaBr-Konzentration	58
4.4	cmc bei variierendem Stoffmengenverhältnis Tensid/Alkohol	58
4.5	Dissoziationsgrade α aus Leitfähigkeitsmessungen.	60
4.6	Dichten und Zusammensetzungen von $C_{12}TAB/D_2O$ -Mischungen	65
4.7	Dichten und Zusammensetzungen ($C_{12}TAB/D_2O/1$ -Hexanol, 8/4)	65
4.8	Dichten und Zusammensetzungen ($C_{12}TAB/D_2O/1$ -Hexanol, 8/8)	65
4.9	Dichten und Zusammensetzungen (H_2O/D_2O)	66
4.10	Dichten und Zusammensetzungen ($C_{12}TAB/H_2O/D_2O$)	66
4.11	Dichten und Zusammensetzungen ($C_{12}TAB/1$ -Hexanol/ H_2O/D_2O , 8/8)	67
4.12	Dichten und Zusammensetzungen von $C_{12}AO/1$ -Hexanol/ D_2O	67
4.13	Brechungsindexinkremente bei variierender Ionenstärke	68
4.14	Brechungsindexinkremente bei variierendem Alkoholanteil	72
4.15	Ergebnisse bei variierender Ionenstärke	76
4.16	Molmassen bei variierendem Alkoholanteil	77
4.17	Viskositäten, Diffusionskoeffizienten, hydrodynamische Radien	80
4.18	Diffusionskoeffizienten und hydrodynamische Radien bei variierendem Alkoholanteil	80
4.19	Ergebnisse der Rohdatenauswertung der Systeme 1a-6a	83
4.20	Ergebnisse der Rohdatenauswertung der Systeme 7a-12a	84
4.21	Ergebnisse der Rohdatenauswertung der Systeme 13a-17a	85
5.1	Literaturwerte der cmc	93
5.2	Literaturwerte für die Aggregationszahl	96

5.3	Ergebnisse der Kumulantenanalyse	101
5.4	Vergleich von Licht- und Neutronenstreuung	103

Literaturverzeichnis

- [1] U. Pfüller. *Mizellen-Vesikel-Mikroemulsionen*. Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [2] C.-F. Wu and S.-H. Chen. SANS studies of concentrated protein solutions: Determination of the charge, hydration and H/D exchange in cytochrome C. *J. Chem. Phys.*, 87:6199–6205, 1987.
- [3] M. Almgren, J. C. Gimel, K. Wang, G. Karlsson, K. Edwards, W. Brown, and K. Mortensen. SDS Micelles at High Ionic Strength. A Light Scattering, Neutron Scattering, Fluorescence Quenching, and CryoTEM Investigation. *J. Colloid Interface Sci.*, 202:222–231, 1998.
- [4] G. E. Totten and E. D. Goddard. Counterion effects on the aqueous solution viscosity of cationic surfactants. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 21:1586–1589, 1986.
- [5] E. Cappelaere, R. Cressely, and J. P. Decruppe. Linear and non-linear rheological behaviour of salt-free aqueous CTAB solutions. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 104:353–374, 1995.
- [6] C. Tanford. *The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes*. John Wiley & Sons, New York, 1973.
- [7] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 72:1525–1568, 1976.
- [8] R. Zana. Aqueous surfactant-alcohol systems: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 57:1–64, 1995.
- [9] W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, and D. Roux, editors. *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers*. Springer, New York, 1994.
- [10] Y. Chevalier and T. Zemb. The structure of micelles and microemulsions. *Rep. Prog. Phys.*, 53:279–371, 1990.
- [11] D. N. Rubingh and P. M. Holland, editors. *Cationic Surfactants. Physical Chemistry*, volume 37 of *Surfactant Science Series*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1991.
- [12] E. D. Goddard and K. P. Ananthapadmanabhan, editors. *Interactions of surfactants with polymers and proteins*. CRC Press, Boca Raton, 1993.

-
- [13] D. M. Bloor and W. Wyn-Jones, editors. *The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems*, volume 324 of *NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
- [14] S. H. Chen. Small angle neutron scattering studies of the structure and interaction in micellar and microemulsion systems. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 37:351–399, 1986.
- [15] A. Vrij. Mixtures of hard spheres in the percus-yevick approximation. light scattering at finite angles. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 71:3267–3270, 1979.
- [16] J. B. Hayter and T. Zemb. Concentration-dependent structure of sodium octanoate micelles. *Chem. Phys. Lett.*, 93:91–94, 1982.
- [17] M. Drifford, L. Belloni, and M. Dubois. Light Scattering on Concentrated Micellar Systems: Influence of Monomers. *J. Colloid Interface Sci.*, 118:50–67, 1986.
- [18] J. S. Pedersen. Determination of Size Distributions from Small-Angle Scattering Data for Systems with Effective Hard-Sphere Interactions. *J. Appl. Cryst.*, 27:595–608, 1994.
- [19] H.-D. Dörfler and C. Görgens. Small-angle X-ray scattering studies of micelle formation in the binary system hexadecyl dimethylethyl ammonium bromide/water. *Tenside Surf. Det.*, 37:96–106, 2000.
- [20] P. van Beurten and A. Vrij. Polydispersity effects in the small-angle scattering of concentrated solutions of colloidal spheres. *J. Chem. Phys.*, 74:2744–2747, 1981.
- [21] C. Schirmer. *Verhalten von Enzymen und Farbstoffen in Lösungen kationischer und nichtionischer Tenside*. Dissertation, Regensburg, 2001.
- [22] A. Guinier and G. Fournet. *Small-angle Scattering of X-Rays*. J. Wiley & Sons, New York, 1955.
- [23] L. A. Feigin and D. I. Svergun. *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. Plenum Press, New York, 1987.
- [24] B. J. Berne and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1976.
- [25] G. Greschner. *Maxwellgleichungen*. Hüthig & Wepf, Basel, 1981.
- [26] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *The Classical Theory of Fields*. Pergamon Press, Oxford, 4th edition, 1975.
- [27] M. D. Lechner, K. Gehrke, and E. H. Nordmeier. *Makromolekulare Chemie*. Birkhäuser Verlag, Basel, 1993.
- [28] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, and H. Mühlig. *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, 1995.

-
- [29] G. Arfken. *Mathematical Methods for Physicists*. Academic Press Inc., London, 3rd edition, 1985.
- [30] M. Janich. *Licht-und Neutronenstreuexperimente an Gallensalzmizellen*. Dissertation, Halle-Wittenberg, 1998.
- [31] C. S. Johnson, Jr. and D. A. Gabriel. *Laser Light Scattering*. Dover Publications, New York, 1981.
- [32] C. F. J. Böttcher. *Theory of electric polarisation*. Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [33] M. B. Huglin, editor. *Light Scattering From Polymer Solutions*. Academic Press, London, 1972.
- [34] B. Chu. *Laser Light Scattering*. Academic Press, London, 2nd edition, 1991.
- [35] W. Brown, editor. *Dynamic Light Scattering*. Oxford University Press, 1993.
- [36] R. Pecora, editor. *Dynamic Light Scattering*. Plenum Press, New York, 1985.
- [37] R. Finsy, A. Devrieses, and H. Lekkerkerker. Light Scattering Study of the Diffusion of Interacting Particles. *J. C. S. Faraday II*, 76:767–775, 1980.
- [38] D. E. Koppel. Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy: The Method of Cumulants. *J. Chem. Phys.*, 57:4814–4820, 1972.
- [39] P. N. Pusey and R. J. A. Tough. Particle Interactions. In Pecora [36].
- [40] E. G. D. Cohen and I. M. de Schepper. Transport Properties of Concentrated Colloidal Suspensions. In *Slow Dynamics in Condensed Matter*, pages 359–369, 1992.
- [41] P. Lindner and Th. Zemb, editors. *Neutron, X-Ray and Light Scattering*. North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [42] M. Kotlarchyk and S.-H. Chen. Analysis of small angle neutron scattering spectra from polydisperse interacting colloids. *J. Chem. Phys.*, 79(5):2461–2469, 1983.
- [43] P. Mittelbach and G. Porod. Zur Röntgenkleinwinkelstreuung verdünnter kolloider Systeme VII. Die Berechnung der Streukurven von dreiachsigen Ellipsoiden. *Acta Physica Austriaca*, 15:122–147, 1962.
- [44] V. K. Aswal and P. S. Goyal. Mixed micelles of alkyltrimethylammonium halides. A small-angle neutron-scattering study. *Physica B*, 245:73–80, 1998.
- [45] H. L. Friedman. *A Course in Statistical Mechanics*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1985.
- [46] J.-P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, London, 2nd edition, 1986.

- [47] H. C. Evans. Alkyl Sulphates. Part I: Critical Micelle Concentration of the Sodium Salts. *J. Chem. Soc.*, 1:579–586, 1956.
- [48] L. Sepúlveda and J. Cortés. Ionization Degrees and Critical Micelle Concentrations of Hexadecyltrimethylammonium and Tetradecyltrimethylammonium Micelles with Different Counterions. *J. Phys. Chem.*, 89:5322–5324, 1985.
- [49] E. W. Anacker and A. E. Westwell. A Three-Component Light Scattering Theory for Surfactant Solutions Containing Added Electrolyte. *J. Phys. Chem.*, 68:3490–3494, 1964.
- [50] D. Attwood, A. Terreros, E. Lopez-Cabarcos, and P. A. Galera-Gomez. Light Scattering Study of the Effect of n-Butanol on the Micellar Properties of Undecylammonium Chloride in Aqueous Electrolyte Solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 225:25–31, 2000.
- [51] K. Schätzel. New Concepts in Correlator Design. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 77:175–184, 1985.
- [52] K. Schätzel. Noise on Photon Correlation Data: I Autocorrelation Functions. *Quantum Optics*, 2:287–305, 1990.
- [53] Commissariat à l’Energie Atomique, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire Léon Brillouin. *Equipements expérimentaux*, 1995.
- [54] D. R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 1994.
- [55] R. S. Longhurst. *Geometrical and Physical Optics*. Longman, 3rd edition, 1973.
- [56] E. Moreels, W. De Ceuninck, and R. Finsy. Measurements of the Rayleigh ratio of some pure liquids at several laser light wavelengths. *J. Chem. Phys.*, 86:618–623, 1987.
- [57] T. M. Bender, R. J. Lewis, and R. Pecora. Absolute Rayleigh ratios of four solvents at 488 nm. *Macromolecules*, 19:244–245, 1986.
- [58] J. A. Finnigan and D. J. Jacobs. Light scattering from benzene, toluene, carbon disulfide, and carbon tetrachloride. *Chem. Phys. Lett.*, 6:141–143, 1970.
- [59] E. R. Pike, W. R. M. Pomeroy, and J. M. Vaughan. Measurement of Rayleigh ratio for several pure liquids using a laser monitored photon counting. *J. Chem. Phys.*, 62:3188–3192, 1975.
- [60] N. C. Ford, Jr. Light Scattering Apparatus. In Pecora [36].
- [61] S. M. Choi. *SANS Experimental Methods*. NIST, Gaithersburg, 2000.
- [62] C. Baar. *Dielektrische Relaxation kationischer Tenside*. Dissertation, Regensburg, 2000.

- [63] A. Domínguez, A. Fernández, N. González, E. Iglesias, and L. Montenegro. Determination of Critical Micelle Concentration by Three Techniques. *J. Chem. Educ.*, 10:1227–1231, 1997.
- [64] S. S. Bachofer. Conductivity, a Simple Method to Probe Micellar Solutions. *J. Chem. Educ.*, 73:861–864, 1996.
- [65] C. Lohr. *Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten einwertiger Elektrolyte in Wasser und Acetonitril mit zwei verschiedenen Methoden*. Dissertation, Regensburg, 1998.
- [66] M. N. Jones and J. Piercy. Light Scattering Studies on n-Dodecyltrimethylammonium Bromide and n-Dodecylpyridinium Iodide. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 68:1839–1848, 1972.
- [67] E. Kudryashov, T. Kapustina, S. Morissey, V. Buckin, and K. Dawson. The compressibility of alkyltrimethylammonium bromide micelles. *J. Colloid Interface Sci.*, 203:59–68, 1998.
- [68] L. Gaillon and R. Gaboriaud. Influence du contre-ion dans les solutions aqueuses de tensioactifs cationiques. première partie: étude potentiométrique. *J. Chim. Phys.*, 94:728–749, 1997.
- [69] J. E. Brady, D. F. Evans, G. G. Warr, F. Grieser, and B. W. Ninham. Counterion Specificity as the Determinant of Surfactant Aggregation. *J. Phys. Chem.*, 90:1853–1859, 1986.
- [70] D. F. Evans, M. Allen, B. W. Ninham, and A. Fouda. Critical Micelle Concentrations for Alkyltrimethylammonium Bromides in Water from 25 to 160 °C. *J. Sol. Chem.*, 13:87–101, 1984.
- [71] V. Ball and J. J. Ramsden. Buffer Dependence of Refractive Index Increments of Protein Solutions. *Biopolymers*, 46:489–492, 1998.
- [72] J. Barthel, R. Neueder, and R. Meier. *Electrolyte Data Collection. Chemistry Data Series. Part 3c*, volume 12. DECHEMA, Frankfurt, 1998.
- [73] S. W. Provencher. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Comput. Phys. Commun.*, 27:213–227, 1982.
- [74] S. W. Provencher. Contin: a general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Comput. Phys. Commun.*, 27:229–242, 1982.
- [75] T. Imae, H. Okamura, and M. Furusaka. Light Scattering and Small-Angle Neutron Scattering Investigation for the L₁-Phase in a Ternary System. *J. Colloid Interface Sci.*, 168:217–221, 1994.

- [76] M. Pérez-Rodríguez, G. Prieto, C. Rega, L. M. Varela, F. Sarmiento, and V. Mosquera. A Comparative Study of the Determination of the Critical Micelle Concentration by Conductivity and Dielectric Constant Measurements. *Langmuir*, 14:4422–4426, 1998.
- [77] S. P. Moulik, M. E. Haque, P. K. Jana, and A. R. Das. Micellar Properties of Cationic Surfactants in Pure and Mixed States. *J. Phys. Chem.*, 100:701–708, 1996.
- [78] S. S. Berr. Solvent Isotope Effects on Alkyltrimethylammonium Bromide Micelles as a Function of Alkyl Chain Length. *J. Phys. Chem.*, 91:4760–4765, 1987.
- [79] R. Zieliński, S. Ikeda, H. Nomura, and S. Kato. Adiabatic Compressibility of Alkyltrimethylammonium Bromides in Aqueous Solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 119:398–408, 1987.
- [80] J. Bach, M. J. Blandamer, K. Bijma, J. B. F. N. Engberts, P. A. Kooreman, A. Kacperska, K. Chowdoji, and M. C. S. Subha. Titration Calorimetric and Spectrophotometric Studies of Micelle Formation by Alkyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solution. *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91:1229–1235, 1995.
- [81] R. Zana. Ionization of Cationic Micelles: Effect of the Detergent Structure. *J. Colloid Interface Sci.*, 78:330–337, 1980.
- [82] V. Mosquera, J. M. del Río, D. Attwood, M. García, M. N. Jones, G. Prieto, M. J. Suarez, and F. Sarmiento. A Study of the Aggregation Behaviour of Hexyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solution. *J. Colloid Interface Sci.*, 206:66–76, 1998.
- [83] C. Treiner, A. A. Khodja, and M. Fromm. Micellar Solubilization of 1-Pentanol in Binary Surfactant Solutions: A Regular Solution Approach. *Langmuir*, 3:729–735, 1987.
- [84] H. B. Stuhmann. Neutronenstreuung an Biopolymeren. *Chemie in unserer Zeit*, 1:11–22, 1979.
- [85] M. Corti and V. Degiorgio. Investigation of micelle formation in aqueous solution by laser-light scattering. *Chem. Phys. Letters*, 53:237241, 1977.
- [86] S. J. Candau, E. Hirsch, and R. Zana. Light Scattering Investigations of the Behaviour of Semidilute Aqueous Micellar Solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide: Analogy with Semidilute Polymer Solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 105:521–528, 1985.
- [87] M. Pisárčik, F. Devínsky, and E. Švajdlenka. Spherical dodecyltrimethylammonium bromide micelles in the limit region of transition to rod-like micelles. A light scattering study. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 119:115–122, 1996.

- [88] M. Bergström and J. S. Pedersen. Structure of pure SDS and DTAB micelles in brine determined by small-angle neutron scattering (SANS). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:4437–4446, 1999.
- [89] Y. S. Lee and K. W. Woo. Micellization of Dodecyltrimethylammonium Bromide in D₂O as Probed by Proton Longitudinal Magnetic Relaxation and Chemical Shift Measurements. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 14:392–398, 1993.
- [90] J. Santhanalakshmi, P. S. Goyal, V. K. Aswal, and G. Vijayalakshmi. Small-angle neutron scattering study of the effect of n-alkanols on interacting micelles. *Proc.-Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, 111:651–658, 1999.
- [91] T. Zemb. *Etude structurale de solutions micellaires concentrées*. Thèse, Paris, 1985.
- [92] P. Ekwall, L. Mandell, and P. Solyom. The Aqueous Trimethylammonium Bromide Solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 35:519–528, 1970.
- [93] I. Vikholm, G. Douhéret, S. Backlund, and H. Høland. Shape Transitions in the Aqueous Phase of the System Hexadecyltrimethylammonium Bromide-Hexanol-Water. *J. Colloid Interface Sci.*, 116:582–587, 1986.
- [94] G. Lindblom, B. Lindman, and L. Mandell. A Study of Counter-ion Binding to Reversed Micelles by Nuclear Magnetic Quadrupole Relaxation of ⁸¹Br. *J. Colloid Interface Sci.*, 34:262–271, 1970.
- [95] D. E. Guveli, J. B. Kayes, and S. S. Davis. Hydrodynamic Studies of Micellar Systems of Alkyltrimethylammonium Bromide and the Effect of Added 1-alkanols. *J. Colloid Interface Sci.*, 72:130–139, 1979.
- [96] S. De, V. K. Aswal, P. S. Goyal, and S. Bhattacharya. Small-Angle Neutron Scattering Studies of Different Mixed Micelles Composed of Dimeric and Monomeric Cationic Surfactants. *J. Phys. Chem.*, 101:5639–5645, 1997.
- [97] S. Berr, R. R. M. Jones, and J. S. Johnson, Jr. Effect of Counterion on the Size and Charge of Alkyltrimethylammonium Halide Micelles as a Function of Chain Length and Concentration As Determined by Small-Angle Neutron Scattering. *J. Phys. Chem.*, 96:5611–5614, 1996.
- [98] S. S. Berr, E. Caponetti, J. S. Johnson, Jr., R. R. M. Jones, and L. J. Magid. Small-Angle Neutron Scattering from Hexadecyltrimethylammonium Bromide Micelles in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.*, 90:5766–5770, 1986.
- [99] J. S. Pedersen. Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 70:171–210, 1997.
- [100] L. J. Magid. The elucidation of micellar and microemulsion architecture using small-angle neutron scattering. *Colloids Surf.*, 19:129–158, 1986.

-
- [101] J. B. Hayter and J. Penfold. An analytic structure factor for macroion solutions. *Mol. Phys.*, 42:109–118, 1981.
- [102] T. Imae and S. Ikeda. Sphere-Rod Transition of Micelles of Tetradecyltrimethylammonium Halides in Aqueous Sodium Halide Solutions and Flexibility and Entanglement of Long Rodlike Micelles. *J. Phys. Chem.*, 90:5216–5223, 1986.
- [103] C. Hölzel. *Optimierung einer TDR-Apparatur zur Untersuchung der dielektrischen Relaxation von H_2O , D_2O und wäßrigen Tetraalkylammoniumbromidlösungen*. Dissertation, Regensburg, 1998.
- [104] D. J. Iampetro, L. L. Brasher, E. W. Kaler, A. Stradner, and O. Glatter. Direct Analysis of SANS and SAXS Measurements of Catanionic Surfactant Mixtures by Fourier Transformation. *J. Phys. Chem. B*, 102:3105–3113, 1998.
- [105] R. Strey, O. Glatter, K.-V. Schubert, and E. W. Kaler. Small-angle neutron scattering of D_2O - $C_{12}E_5$ mixtures and microemulsions with n-octane: Direct analysis by Fourier transformation. *J. Chem. Phys.*, 105:1175–1188, 1996.